

Disclaimer:

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPIT, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

Notes:

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (* **).
2. Texts in the figures are not translated and shown as a is.

Translated: 12:54:18 JST 10/22/2010

Dictionary: Last updated 10/08/2010 / Priority: 1. Chemistry / 2. Natural sciences / 3. Technical term

CLAIM + DETAILED DESCRIPTION

[Claim(s)]**[Claim 1]**

Silanizing urethane system resin (A) which a principal chain is an oxyalkylene polymer and is a reactive silicon group which has substituted-ureas binding for a reactive silicon group which can construct a bridge over the molecular terminal in a molecule and, in which not less than 20% of reactive silicon groups in which the bridge formation is possible have three hydrolytic groups, for which a bridge can be constructed,

(b) It has a reactive silicon group which can construct a bridge, A chain is (i) substantially. A copolymer which consists of an acrylic-acid-alkyl-ester monomeric unit which has an alkyl group of the carbon numbers 1-8 (meta), and an acrylic-acid-alkyl-ester monomeric unit which has a with a (ii) carbon numbers of ten or more alkyl group (meta), and (**)-- moisture curing nature resin (B) which consists of an oxyalkylene polymer which has a reactive silicon group which can construct a bridge,

it is the silicone resin system contact adhesive to contain -- and

Silicone resin system contact adhesive, wherein the blending ratio is silanizing urethane system resin (A):moisture curing nature resin (B) =5:95 - 80:20 in a mass ratio.

[Detailed Description of the Invention]**[0001]****[Field of the Invention]**

About silicone resin system contact adhesive, in detail, this invention applies these adhesives to both sides of the adherend to paste together, and relates to the suitable silicone resin system contact adhesive for the contacted type adhesion pasted together after it takes an open time and tackiness is revealed.

[0002]

[Description of the Prior Art]

the contacted type adhesion method which applies adhesives to both sides of adherend and pastes them together to them after predetermined open time progress was excellent from immediately after pasting -- it is subsided, hardness is revealed and there is no necessity for temporary control. This contacted type adhesion method is effective especially in pasting of the nonvesicular material comrade who used 1 liquid type adhesives. Solvent type elastomeric adhesive is known for many years as 1 liquid type adhesives used for such contacted type adhesion. However, this solvent type elastomeric adhesive has the toxic problem to a human body and the problem of a fire by a solvent. Then, the moisture curing type contact adhesive using the high molecular compound which has a reactive silicon group which can construct a bridge over the intramolecular which does not use a solvent is proposed by JP,H3-263478,A etc.

[0003]

Although the high molecular compound which has a reactive silicon group which constitutes the contact adhesive of a description in the above-mentioned gazette, and for which a bridge can be constructed consists of an acrylate copolymer which has a reactive silicon group in which real bridge formation is possible (meta), and an oxyalkylene polymer which has a reactive silicon group for which a bridge can be constructed, [a high molecular compound] A ** (meta) acrylate copolymer is a copolymer with two sorts of acrylate (meta), acrylic (meta) alkoxyisilane, and/or mercapto alkoxyisilane which differ in a carbon number. However, the adhesives which use as a component the high molecular compound which has a reactive silicon group in which this bridge formation is possible take a long time for tackiness to be revealed, and cannot become substitution of the present rubber system contact adhesive at all.

[0004]

[Problem to be solved by the invention]

An object of this invention is to provide silicone resin system contact adhesive with a tack range for the time to tackiness revelation to be short, and for the bonding strength immediately after tackiness revelation to be large, and long, and long time which can be pasted together. An object of this invention is to provide the silicone resin system contact adhesive excellent in the adhesion to broad nonvesicular materials, such as suitable metal for contacted type adhesion, plastics, and rubber.

[0005]

[Means for solving problem]

To achieve the above objects, a principal chain is an oxyalkylene polymer as a result of this invention persons' repeating research wholeheartedly, To the intramolecular -RN-CO-NH -

Urethane system resin which has a reactive silicon group which can join together and (R is a specific substituent) construct a bridge, By blending the high molecular compound which has a reactive silicon group which constitutes contact adhesive which is indicated in the above-mentioned gazette, and for which a bridge can be constructed, it finds out that the purpose of this invention can be attained, and came to complete this invention.

[0006]

Namely, this invention is an oxyalkylene polymer and a principal chain, [the reactive silicon group which can construct a bridge over the molecular terminal] The silanizing urethane system resin [which is a reactive silicon group] (A) which has substituted-ureas binding in a molecule and, in which not less than 20% of the reactive silicon groups in which the bridge formation is possible have three hydrolytic groups, for which a bridge can be constructed, (b) It has a reactive silicon group which can construct a bridge, A chain is (i) substantially. The copolymer which consists of an acrylic-acid-alkyl-ester monomeric unit which has an alkyl group of the carbon numbers 1-8 (meta), and an acrylic-acid-alkyl-ester monomeric unit which has a with a (ii) carbon numbers of ten or more alkyl group (meta), (**). It is the silicone resin system contact adhesive which consists of moisture curing nature resin (B) which consists of an oxyalkylene polymer which has a reactive silicon group which can construct a bridge, Let silicone resin system contact adhesive, wherein the blending ratio is silanizing urethane system resin (A):moisture curing nature resin (B) =5:95 - 80:20 in a mass ratio be a gist.

[0007]

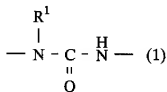
[Mode for carrying out the invention]

Hereafter, each composition of this invention is explained in detail.

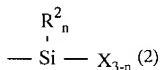
(I) the silanizing urethane system resin (A) which a principal chain is a polyoxyalkylene polymer, has a reactive silicon group in the molecular terminal, and has substituted-ureas binding in a molecule -- (-- it may only be hereafter called silanizing urethane system resin (A).)

A principal chain is a polyoxyalkylene polymer and this silanizing urethane system resin (A) is urethane system resin (A) which has a group denoted by the group and following general formula (2) which are expressed with a following general formula (1) to that intramolecular.

[Chemical formula 1]



[Chemical formula 2]

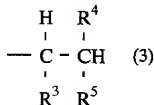


[0008]

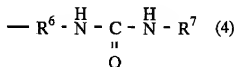
R¹ However, a following general formula (3), a following general formula (4), a following general formula (5), or the substitution of a group, a phenyl group, or 1-20 carbon numbers denoted by a following general formula (6) or an unsubstituted organic group -- R² shows the substitution of 1-20 carbon numbers, or an unsubstituted organic group, X shows a hydroxyl group or a hydrolytic group, and n shows 0, 1, or 2, respectively.

Not less than 20% of the content of the reactive silicon group which has three hydrolytic groups in the reactive silicon group which can construct a bridge for silanizing urethane system resin (A) and for which a bridge can be constructed is desirable, and is desirable. [not less than 50 more% of] Although tackiness improves that this content is less than 20% and a tack range becomes long, the effect that the time to tackiness revelation is shortened is not enough, and the bonding strength 20 minutes after an open time is not enough.

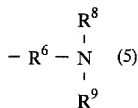
[Chemical formula 3]



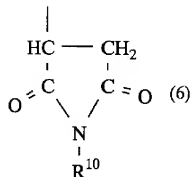
[Chemical formula 4]



[Chemical formula 5]



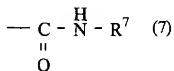
[Chemical formula 6]



[0009]

However, as for R^3 , R^4 a hydrogen atom or $-COOR^{11}$, [a hydrogen atom or a methyl group] R^5 $-COOR^{12}$ or a nitrile group, [R^6] [a divalent organic group the substitution of 1-20 carbon numbers, or unsubstituted] [R^7] [the organic group which may also contain a with a molecular weight of 500 or less silicon atom] The group as which R^8 and R^9 are expressed in the above-mentioned general formula (3) or a following general formula (7). (however, R^7 is the above and the meaning.) -- R^{10} shows a univalent organic group the substitution of a phenyl group, a cyclohexyl group, or the carbon numbers 1-20, or unsubstituted, respectively, and R^{11} and R^{12} show a with a molecular weight of 500 or less organic group, respectively.

[Chemical formula 7]



[0010]

As a hydrolytic group of X in the above-mentioned general formula (2), although an alkoxy group, an acetoxy group, an oxime group, etc. can mention, especially an alkoxy group is preferred.

The principal chain of silanizing urethane system resin (A) is a polyoxyalkylene polymer, The compound which has one or more groups chosen as the intramolecular from a hydroxyl group, a first-class amino group, or the second class amino group. It may be called (less or equal and a compound (a). As) polyisocyanate compound. It may be called (less or equal and a compound (b). It can be made to be able to react as), and a urethane prepolymer can be manufactured, and also it can manufacture by making the compound (it may be hereafter called a compound (c).) denoted by the urethane prepolymer and a following general formula (8) react. (The resin shown in the patent No. 3030020 gazette is contained.)

As a polyoxyalkylene polymer used as the raw material of a compound (a), the thing of the hydroxyl group end which makes monoepoxide etc. react to an initiator and is manufactured is preferred under existence of a catalyst. As an initiator, the hydroxy compound etc. which have one or more hydroxyl groups can be used.

As monoepoxide, ethylene oxide, propylene oxide, butylene oxide, hexyleneoxide, etc. tetrahydrofuran, etc. can be used together.

[0011]

As a catalyst, alkali metal catalysts, such as a potassium system compound and a caesium system compound, a composite metal cyanides complex compound catalyst, and a metal porphyrin catalyst are mentioned. As a composite metal cyanides complex compound catalyst, the complex and ether which use zinc hexa cyanocobaltate as a principal component, and/or an alcoholic complex are preferred. The presentation of ether and/or an alcoholic complex can use what is essentially indicated to JP,S46-27250,B. As ether, ethylene glycol wood ether (glyme), diethylene glycol wood ether (jig lime), etc. are preferred, and especially glyme is preferred from a point of the handling at the time of manufacture of a complex. Although what is indicated, for example to JP,H4-145123,A can be used as an alcohol, especially tert-butanol is preferred.

[0012]

Especially as the above-mentioned raw material polyoxyalkylene polymer, it is preferred 500-30,000, and that a number average molecular weight uses the thing of 2,000-20,000.

A raw material polyoxyalkylene polymer has that preferred whose functional group number is two or more, and copolymer, such as polyoxyethylene, polyoxypropylene, polyoxy butylene, polyoxy hexylene, and polyoxy tetramethylen, is specifically mentioned. A desirable raw material polyoxyalkylene polymer is the polyoxypropylene polyol especially polyoxypropylene diol, and polyoxypropylene triol of 2 - 6 value.

[0013]

the compound (a) is marketed (for example, P-2000 and a P-3000:trade name.) The Asahi Denka Kogyo K.K. make, PML-3005, PML-3010, PML-3012, PML-4002, PML-4010, PML-5005 : A trade name, The Asahi Glass [Co., Ltd.] make, Sumiphen3600, Sumiphen3700, SBU-Polyol0319: A trade name, the Sumitomo Beyer urethane company make, etc. can use them in this invention. the polyoxypropylene (Jeffamine D-230, D-400, and a D-2000:trade name.) which has the 1st class amino group in an end Polyoxypropylene made in SUNTECHNO Japan or with the 2nd class amino group () [2000 / Jeffamine D-230, D-400, and / (same as the above) / D-] It can obtain by the method to which one sort chosen from alpha, a beta-unsaturated carbonyl compound, diester maleate, and acrylonitrile or two sorts or more are made to react. It can use.

[0014]

As a compound (b), a diisocyanate compound, the polyisocyanate compound except a diisocyanate compound, others, etc. are mentioned. As a diisocyanate compound, aliphatic series, alicyclic, aroma aliphatic series, an aromatic diisocyanate compound, etc. are mentioned, for example. Hereafter, those examples are given.

Aliphatic series diisocyanate compound : Trimethylene diisocyanate, tetramethylene diisocyanate, Hexamethylene di-isocyanate, pentamethylene diisocyanate, 1,2-propylene diisocyanate, 1,2-butylene diisocyanate, 2,3-butylene diisocyanate, 1,3-butylene diisocyanate, 2 and 4, 4- or 2 and 2, 4-trimethyl hexamethylene di-isocyanate, 6-diisocyanato methyl caproate, etc.

[0015]

Cycloaliphatic diisocyanate compound : 1,3-cyclopentene diisocyanate, 1,4-cyclohexane diisocyanate, 1,3-cyclohexane diisocyanate, A 3-isocyanatemethyl-3,5,5-bird methylcyclohexyl isocyanate, A 4,4'-methylenescrew (cyclohexyl isocyanate), methyl-2,4-cyclohexane diisocyanate, Methyl-2,6-cyclohexane diisocyanate, 1,3-bis(isocyanatemethyl)cyclohexane, 1,4-bis(isocyanatemethyl)cyclohexane, isophorone diisocyanate, etc. Aroma aliphatic series diisocyanate compound : 1 and 3- or 1, and 4-xylylene diisocyanate or those mixtures, omega and omega'-diisocyanate 1,4-diethylbenzene, 1,3-, 1,4-bis(1-isocyanate 1-methylethyl) benzene, or those mixtures. Aromatic diisocyanate compound : m-phenylene diisocyanate, p-phenylene diisocyanate, 4, and 4'-diphenyl diisocyanate, 1,5-naphthalene diisocyanate, 4,4'-diphenylmethane diisocyanate, 2,4- or 2,6-tolylene diisocyanate, 4,4'-toluidine diisocyanate, 4-4'-diphenyletherdiisocyanate, etc.

[0016]

As a polyisocyanate compound except a diisocyanate compound, aliphatic series, alicyclic, aroma aliphatic series, an aromatic polyisocyanate compound, etc. are mentioned, for example.

Hereafter, those examples are given.

Aliphatic polyisocyanate compound : Lysine ester tri-isocyanate, 1,4,8-tri-isocyanate octane, 1,6,11-tri-isocyanate undecane, 1,8-diisocyanate 4-isocyanatemethyloctane, 1,3,6-tri-isocyanate hexane, 2,5,7-bird methyl-1,8-diisocyanate 5-isocyanatemethyloctane, etc.
[0017]

Alicyclic polyisocyanate compound : 1,3,5-tri-isocyanate cyclohexane, 1,3,5-bird methylisocyanate cyclohexane, a 3-isocyanate 3,3,5-bird methylcyclohexyl isocyanate, 2-(3-isocyanatepropyl)-2,5-JI (isocyanatemethyl)-bicyclo [2, 2, 1] heptane, 2-(3-isocyanatepropyl)-2,6-JI (isocyanatemethyl)-bicyclo [2, 2, 1] heptane, 5-(2-isocyanateethyl)-2-isocyanatemethyl-3 -(3-isocyanatepropyl)- Bicyclo [2, 2, 1] heptane, 6-(2-isocyanateethyl)-2-isocyanatemethyl- 3 -(3-isocyanatepropyl)- Bicyclo [2, 2, 1] heptane, 5-(2-isocyanateethyl)-2-isocyanatemethyl- 2 -(3-isocyanatepropyl)- Bicyclo [2,2,1] heptane, 6-(2-isocyanateethyl)-2-(3-isocyanatepropyl)-bicyclo [2, 2, 1] heptane, etc.

Aroma aliphatic polyisocyanate compound: 1,3,5-tri-isocyanate methylbenzene etc.

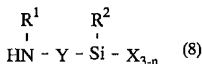
Aromatic-polyisocyanate compound: Triphenylmethane 4,4', 4"-tri-isocyanate, 1,3,5-tri-isocyanate benzene, 2,4,6-tri-isocyanate toluene, and 4,4'-diphenylmethane 2,2' and 5,5'-tetraisocyanate etc.

Other polyisocyanate compounds: Diisocyanate containing sulfur atoms, such as phenyl JIISO thiocyanate.

[0018]

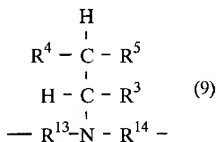
A compound (c) is a compound denoted by a following general formula (8).

[Chemical formula 8]

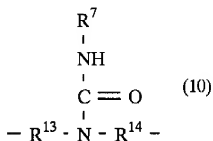


However, R^1 , R^2 , X, and n are the above-mentioned regulation and the meaning, and Y shows the group denoted by an organic group, a following general formula (9), or a following general formula (10) divalent [the substitution of 1-20 carbon numbers, or unsubstituted], respectively.

[Chemical formula 9]



[Chemical formula 10]



However, R^3 , R^4 , R^5 , and R^7 are the above-mentioned regulation and the meaning, and R^{13} and R^{14} show a divalent organic group the substitution of 1-10 carbon numbers, or unsubstituted.

[0019]

As an example of a compound (c), N-(n-butyl)-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-(n-butyl)-gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, N-ethylamino isobutyl trimethoxysilane, N-methylamino propylmethyl dimethoxysilane, N-methylamino propyltrimethoxysilane, bis(trimethoxysilylpropyl)amine, etc. are mentioned.

[0020]

<<In addition, the compound (c) denoted by the above-mentioned general formula (8) can also be manufactured by the method of the following (1) - (7).

(1) The compound (compound (d)) which has a group as which R^1 is expressed in the above-mentioned general formula (3), a compound first class amino group whose Y is a divalent organic group and a hydrolytic group content silicon group, or one hydroxyl group content silicon group (preferably hydrolytic group content silicon group), respectively, A method to which one sort chosen from alpha of it and a chemical equivalent, a beta-unsaturated carbonyl compound (compound (e)), diester maleate (compound (f)), and acrylonitrile or two sorts or

more are made to react

[0021]

(2) The compound in which R^1 is shown by the above-mentioned general formula (3), and Y is shown with the above-mentioned general formula (9)

The compound (compound (g)) which has a first-class amino group, the second class amino group and a hydrolytic group content silicon group, or one hydroxyl group content silicon group (preferably hydrolytic group content silicon group), respectively, A method to which one sort chosen from the compound (e) of the first-class amino group in a compound (g) and the second class amino group, and a chemical equivalent, a compound (f), and acrylonitrile or two sorts or more are made to react

(3) The compound in which R^1 is shown by the above-mentioned general formula (3), and Y is shown with the above-mentioned general formula (10)

A compound (g), and the first-class amino group in a compound (g) and the compound of a chemical equivalent (e), The second class amino group in a compound (g) and the formula of a chemical equivalent after making one sort chosen from a compound (f) and acrylonitrile, or two sorts or more react Method to which the mono- isocyanate compound (compound (h)) denoted by R^7 NCO (R^7 is the above and the meaning) is made to react

[0022]

(4) The compound whose $Y R^1$ is shown by the above-mentioned general formula (4), and is a divalent organic group

A method to which a compound (g), and the first-class amino group in a compound (g) and the compound (h) of a chemical equivalent are made to react

(5) The compound whose $Y R^1$ is shown by the above-mentioned general formula (5), and R^8 and R^9 in a general formula (5) are shown by the above-mentioned general formula (3), and is a divalent organic group

A method to which one sort chosen from a compound (g), the first-class amino group in a compound (g) and the compound (e) of two chemical equivalents, a compound (f), and acrylonitrile or two sorts or more are made to react

[0023]

(6) The compound whose $Y R^1$ is shown by the above-mentioned general formula (5), and R^8 in a general formula (5) is shown by the above-mentioned general formula (3), R^9 is shown by the above-mentioned general formula (7), and is a divalent organic group

How to make the compound (h) of a chemical equivalent react to the second class amino group generated by this reaction after making one sort chosen from a compound (g), the first-class amino group in a compound (g) and the compound (e) of a chemical equivalent, a

(7) The compound whose YR^1 is shown by the above-mentioned general formula (6), and is a divalent organic group

As a compound (d), gamma-aminopropyl trimethoxysilane, gamma-aminopropyl triethoxysilane, gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, gamma-aminopropyl methyldiethoxysilane, aminophenyl trimethoxysilane, etc. are mentioned.

As a compound (e), an acrylic (meta) compound, a vinyl ketone compound, a vinyl aldehyde compound, other compounds, etc. are mentioned. (Meta) As an acrylic compound, methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, Propyl (meta) acrylate, isopropyl (meta) acrylate, Butyl (meta) acrylate, isobutyl (meta) acrylate, t-butyl (meta) acrylate, Pentyl (meta) acrylate, amyl (meta) acrylate, isoamyl (meta) acrylate, Hexyl (meta) acrylate, heptyl (meta) acrylate, octyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, nonyl (meta) acrylate, decyl (meta) acrylate, Isodecyl (meta) acrylate, undecyl (meta) acrylate, Dodecyl (meta) acrylate, lauryl (meta) acrylate, octadecyl (meta) acrylate, Stearyl (meta) acrylate, tetrahydrofurfuryl (meta) acrylate, Butoxy ethyl (meta) acrylate, ethoxy diethylene glycol (meta) acrylate, benzyl (meta) acrylate, cyclohexyl (meta) acrylate, phenoxyethyl (meta) acrylate, polyethylene glycol (meta) acrylate, Polypropylene glycol (meta) acrylate, methoxy ethylene glycol (meta) acrylate, Ethoxyethylene glycol (meta) acrylate, methoxy polyethylene glycol (meta) acrylate, Methoxy polypropylene glycol (meta) acrylate, dicyclopentadienyl (meta) acrylate, Dicyclopentanil(metha)acrylate, JISHIKURO pentenyl (meta) acrylate, Tricyclo deca nil (meta) acrylate, bornyl (meta) acrylate, Isobornyl (meta) acrylate, diacetone (meta) acrylate, Isobutoxymethyl (meta) acrylate, N-vinyl pyrrolidone, N-vinylcaprolactam, N-vinylformaldehyde, N,N-dimethylacrylamide, t-octylacrylamide, dimethylaminoethyl (meta) acrylate, The others which are diethyl aminoethyl (meta) acrylate, 7-amino-3,7-dimethyloctyl (meta) acrylate, N,N-dimethyl(meta) acrylamide, N,N'-dimethylaminopropyl (meta) acrylamide, acryloyl morpholine, etc., trade name [by Toagosei Chemical Industry Co., Ltd.]: -- the trade name:kaya by ARONIKKUSU M-102,M-111,M-114,M-117 and Nippon Kayaku Co., Ltd. -- hard The trade name:screw coat 3700 grade by TC110S, R629, R644, and the Osaka Organic Chemistry Division company is mentioned.

Trimethylolpropane bird (meta) acrylate, pentaerythritol (meta) acrylate, Pentaerythritol tetra (meta) acrylate, ethylene glycol di(metha)acrylate, Tetraethylene glycol di(metha)acrylate, poly ethylene glycol di(metha)acrylate, 1, 4-butanediol di(metha)acrylate, 1,6-hexanediol di(metha) acrylate, Neopentyl glycol di(metha)acrylate, trimethylolpropane bird oxethyl (meta) acrylate, Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurate tri(metha)acrylate, Tris(2-hydroxyethyl) isoSHIANURETOJI

(meta) acrylate, [as a commercial item of polyfunctional compounds, such as tricyclodecane dimetha- NORUJI (meta) acrylate and epoxy (meta) acrylate which made acrylate (meta) add to the guru SHIJIRU ether of bisphenol A, and this polyfunctional compound] Mitsubishi Chemical trade name: -- YUPIMA UV, SA1002, SA2007, and the trade name: screw coat 700 by the Osaka Organic Chemistry Division company. trade name [by Nippon Kayaku Co., Ltd.]: -- kaya -- hard . The trade name R604, DPCA-20, DPCA-30, DPCA-60, DPCA-120, HX-620, D-310, D-330, and by Toagosei Chemical Industry Co., Ltd.: ARONIKKUSU M-210, M-215, M-315, and M-325 grade are mentioned.

[0026]

The gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane which has alkoxy silyl groups besides the above-mentioned compound, gamma-methacryloxypropyl triethoxysilane, gamma-methacryloxy-methyl dimethoxysilane, gamma-methacryloxy-methyldiethoxysilane, gamma-acryloxypropyltrimethoxysilane, gamma-acryloxy methyl dimethoxysilane, etc. are mentioned.

As a vinyl ketone compound, vinylacetone, vinyl ethyl ketone, vinyl butyl ketone, etc., [as a vinyl aldehyde compound] Acrolein, methacrolein, crotonaldehyde, etc., [as other compounds] Maleic anhydride, itaconic acid anhydride, itaconic acid, crotonic acid, N-methylolacrylamide, Diacetone acrylamide, N-[3-(dimethylamino) propyl] methacrylamide, N,N-dimethylacrylamide, N,N-diethylacrylamide, N-t-octylacrylamide, N-isopropylacrylamide, etc. are mentioned.

[0027]

The compound which contains a fluorine atom, a sulfur atom, or a phosphorus atom in its inside besides the above-mentioned compound is also contained. As a compound containing a fluorine atom, acryloxyethyl (meta) phenyl acid phosphate etc. are mentioned as a compound in which perfluoro octylethyl (meta) acrylate, trifluoroethyl (meta) acrylate, etc. contain a phosphorus atom.

the inside of the above-mentioned compound (e) -- the ease of carrying out of a reaction -- it being marketed widely and, [point / of the ease of acquisition] Methyl acrylate, ethyl acrylate, propylacrylate, butyl acrylate, t-butyl acrylate, octyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, laurylacrylate, etc. are preferred. Among this, methyl acrylate and ethyl acrylate are preferred for especially giving fast curability, and 2-ethylhexyl acrylate and laurylacrylate are preferred for especially giving plasticity. a compound (e) -- one sort -- or two or more sorts can be used.

[0028]

as a compound (f) and (diester maleate), dimethyl maleate, diethyl maleate, dibutyl maleate, di-2-ethylhexyl maleate, dioctyl maleate, etc. are mentioned -- these -- one sort -- or two or more sorts can be used. the inside of these -- the ease of carrying out of a reaction -- it is marketed widely and dimethyl maleate, diethyl maleate, dibutyl maleate, and di-2-ethylhexyl

maleate are preferred from a point of the ease of acquisition. a compound (f) -- one sort -- or two or more sorts can be used.

[0029]

As a compound (g), N-beta (aminoethyl)-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-beta (aminoethyl)-gamma-aminopropyl triethoxysilane, N-beta (aminoethyl)-gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, N-beta (aminoethyl)-gamma-aminopropyl methyldiethoxysilane, N-3-[amino (dipropyleneoxy)] aminopropyl trimethoxysilane, (Aminoethyl aminomethyl) Phenethyl trimethoxysilane, N-(6-aminoethyl) aminopropyl trimethoxysilane, N-(2-aminoethyl)-11-aminoundecyl trimethoxysilane, In addition, the Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. make which is special aminosilane, Trade name: KBM6063, X-12-896, KBM576, X-12-565, X-12-580, X-12-5263, KBM6123, X-12-575, X-12-562, X-12-5202, X-12-5204, and KBE9703 grade are mentioned.

[0030]

the inside of the above-mentioned compound (g) -- the ease of carrying out of a reaction -- it being marketed widely and, [point / of the ease of acquisition] N-beta (aminoethyl)-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-beta (aminoethyl)-gamma-aminopropyl triethoxysilane, and N-beta (aminoethyl)-gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane are preferred.

As a compound (h), ethyl isocyanate, isocyanic acid n-hexyl, Isocyanic acid n-dodecyl, isocyanic acid p-tosyl, The isocyanatesilane etc. which are isocyanic acid n-hexyl, benzyl isocyanate, 2-methoxyphenyl, isocyanate, such as trade name: KBM9007 by others and Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. (gamma-isocyanate propyltrimethoxysilane), are mentioned.

As compound (i), N-phenylmaleimide, N-cyclohexyl maleimide, hydroxyphenyl monomaleimide, N-Laurel maleimide, diethylphenyl monomaleimide, N-(2-chlorophenyl) maleimide, etc. are mentioned. >>

[0031]

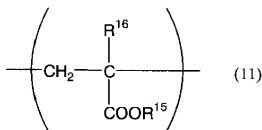
What is necessary is just to perform the method of making the above-mentioned compound (a) and the above-mentioned compound (b) react, and making it into a urethane prepolymer according to the usual method of making a polyol compound and a polyisocyanate compound react and manufacturing a urethane prepolymer. The method of making the above-mentioned compound (c) and a urethane prepolymer react, and using as silanizing urethane system resin (A) is 50-100 **, and what is necessary is just to perform it for for 30 minutes to 3 hours.

[0032]

(II) The above-mentioned moisture curing nature resin (B)

The acrylic-acid-alkyl-ester monomeric unit which has an alkyl group of the carbon numbers 1-8 which are the monomeric units of (i) in moisture curing nature copolymer (**) which is a component of the above-mentioned moisture curing nature resin (B) (meta) is denoted by a following general formula (11).

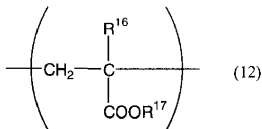
[Chemical formula 11]



However, R¹⁵ shows the alkyl group of the carbon numbers 1-8, and R¹⁶ shows a hydrogen atom or a methyl group.

The acrylic-acid-alkyl-ester monomeric unit which has a with a carbon numbers of ten or more which are a monomeric unit of (ii) in moisture curing nature copolymer (**) which is a component of the above-mentioned moisture curing nature resin (B) alkyl group (meta) is denoted by a following general formula (12).

[Chemical formula 12]



however, R¹⁶ -- the above -- the same -- R¹⁷ shows a with a carbon numbers of ten or more alkyl group.

[0033]

as R¹⁵ in the above-mentioned general formula (11) -- the carbon numbers 1-8 of a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a n-butyl group, t-butyl group, a 2-ethylhexyl group, etc. -- desirable -- 1-4 -- the alkyl group of 1-2 is mentioned still more preferably. The alkyl group of R¹⁵ may be independent and may be mixed two or more sorts.

as R¹⁷ in the above-mentioned general formula (12) -- ten or more carbon numbers of a lauryl group, a tridodecyl group, a cetyl group, a stearyl group, the alkyl group of the carbon number 22, a behenyl group, etc. -- usually -- 10-30 -- the alkyl group of the long chain of 10-20 is raised preferably. Two or more sorts of alkyl groups of R¹⁷ may be independently mixed like

the mixture of the carbon numbers 12 and 13 like the case of R^{15} .

[0034]

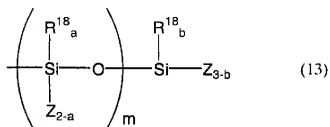
The chain of the above-mentioned moisture curing nature copolymer (b) is (i) substantially. And although it consists of a monomeric unit of (ii), it means that the sum total here of the monomeric unit of (i) and (ii) in which that it is substantial exists in moisture curing nature copolymer (b) surpasses 50 weight %. (i) And the sum total of the monomeric unit of (ii) is 70 weight % or more preferably. As for the abundance ratio of the monomeric unit of (i), and the monomeric unit of (ii), 95:5-40:60 are preferred at a weight ratio, and 90:10-60:40 are still more preferred.

(i) which may be contained in the above-mentioned moisture curing nature copolymer (b) And, [as monomeric units other than (ii)] For example, acrylic acid, such as acrylic acid and methacrylic acid; Acrylamide, Amide groups, such as methacrylamide, N-methylolacrylamide, and N-methylolmethacrylamide, Epoxy groups, such as glycidyl acrylate and glycidyl methacrylate, Diethylaminoethyl acrylate, diethylamino ethyl methacrylate, The monomer containing amino groups, such as aminoethyl vinyl ether; the monomeric unit which originates in acrylonitrile, imino RUMETAKURIRETO, styrene, alpha-methylstyrene, alkyl vinyl ether, vinyl chloride, vinyl acetate, vinyl propionate, ethylene, etc. in addition to this is mentioned. The above-mentioned moisture curing nature copolymer (b) is preferred from a point of the ease of the handling [number average molecular weight] by the thing of 500-100,000.

[0035]

The silicon group content functional group (reactive silicon group) which can construct a bridge by forming the siloxane bond in the above-mentioned moisture curing nature copolymer (**) is a functional group known well, and has the feature that a bridge can be constructed also in a room temperature. The example of representation of this reactive silicon group is denoted by a following general formula (13).

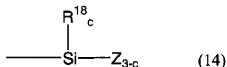
[Chemical formula 13]



[however an organic group or the Tori ORGANO siloxy group univalent / the substitution of 1-20 carbon numbers, or unsubstituted / in R^{18}] m shows the integer of 0-18 for the integer from

which, as for a, 0, 1 or 2, and b do not become $a=2$ and $b=3$ by 0, 1, 2, or 3 about a hydroxyl group or a hydrolytic group heterogeneous or of the same kind in Z. A desirable reactive silicon group is denoted by a following general formula (14) from points, such as economical efficiency.

[Chemical formula 14]



however, the inside of a formula, R^{18} , and Z -- the above -- the same -- c shows the integer of 0, 1, and 2.

[0036]

1.5 or more pieces are especially preferred [the number of the reactive silicon group in the above-mentioned moisture curing nature copolymer (b)] 1.2 more or more pieces an average of one or more pieces from the point of dealing in sufficient hardenability, and it is preferred to exist so that the number average molecular weight per reactive silicon group may be seemingly set to 300-4000.

As an example of the hydrolytic group in a general formula (13), a halogen atom, a hydrogen atom, an alkoxy group, an acyloxy group, a KETOKI mate group, an amino group, an amide group, an aminooxy group, a sulfhydryl group, an alkenyloxy group, etc. are raised, for example. Alkoxy groups, such as a methoxy group and an ethoxy group, are preferred from a point of the mildness of hydrolysis nature also among these.

[0037]

As an example of R^{18} in a general formula (13), aralkyl groups, such as aryl groups, such as cycloalkyl groups, such as alkyl groups, such as a methyl group and an ethyl group, and a cyclohexyl group, and a phenyl group, and benzyl, etc. are mentioned, for example.

Furthermore, R^{18} may be the Tori ORGANO siloxy group shown with a following general formula (15).

[Chemical formula 15]



However, R^{18} is the same as the above. Especially in these, a methyl group is preferred.

[0038]

Moisture curing nature copolymer (**) used for this invention can be obtained by polymerizing the monomer which gives the unit denoted by the general formula (11) and (12) by the vinyl polymerization by vinyl polymerization, for example, a radical polymerization, by a usual solution-polymerization method, a bulk polymerization method, etc.

A reaction accepts the above-mentioned monomer and necessity, adds chain transfer agents, such as a free-radical initiator or n-dodecyl mercaptan, and t-dodecyl mercaptan, and is made to react at 50-150 **. As for a solvent, although it may be used and it is not necessary to carry out it, when using it, it is preferred to use nonresponsive solvents, such as ether, hydrocarbons, and acetate. It may react under existence of oxyalkylene polymer (**) which has a reactive silicon group which can construct a bridge.

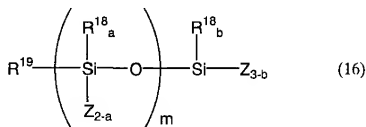
[0039]

Although it is variously as a method of introducing a reactive silicon group into the above-mentioned moisture curing nature copolymer (b), [for example a (I) polymerization nature unsaturated bond and the compound (for example, $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$) which has a reactive silicon group] How to add and copolymerize in the monomer which gives the unit denoted by the above-mentioned general formula (11) and (12), (II) Add to the monomer which gives the unit denoted by the above-mentioned general formula (11) and (12) in the compound (for example, acrylic acid) which has a polymerization nature unsaturated bond and a reactive functional group (it is hereafter considered as a functional group (j)), and make it copolymerize, The method of making it react to the compound which has a compound (for example, isocyanate group and $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ group which has a functional group (it is hereafter considered as a functional group (k)) which can react to a reactive silicon group and a functional group (j) the copolymer which the back generated, etc. are mentioned.

[0040]

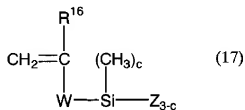
As a compound which has the above-mentioned polymerization nature unsaturated bond and a reactive silicon group, the compound denoted by a following general formula (16) is shown.

[Chemical formula 16]



however, R^{18} , Z, a, b, and m -- the above -- the same -- R^{19} shows the organic residue which

has a polymerization nature unsaturated bond. A thing desirable in the compound denoted by a general formula (16) is a compound denoted by a following general formula (17).
[Chemical formula 17]



however, R^{16} , Z, and c -- the above -- the same -- W -COOR²⁰ - (R^{20} is -CH₂-)

- The divalent alkylene group of the carbon numbers 1-6, such as CH₂CH₂-, -

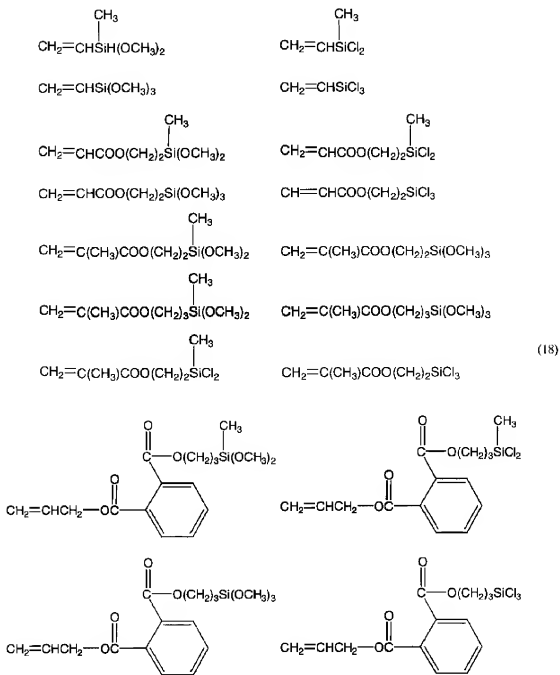
CH₂C₆H₅CH₂CH₂ -

- A divalent organic group or direct coupling, such as CH₂OCOC₅H₄COO(CH₂)₃-, are shown.

[0041]

As an example of the compound shown with the above-mentioned general formula (16) or (17), the compound etc. which are denoted, for example by a following general formula (18) are mentioned.

[Chemical formula 18]



[0042]

Although these silane compounds are compounded by various methods, for example, it manufactures by making a methyldi methoxy gardenia fruit run, methyldi KUKURORO silane,

etc. react to acetylene, allyl acrylate, allyl methacrylate, diallyl phthalate, etc. under the catalyst of group VIII transition metal -- things can be carried out. As such a transition metal complex catalyst, the group-VIII-transition-metal complex compound chosen from platinum, rhodium, cobalt, palladium, and nickel is used effectively. Platinum system compounds, such as platinum black, chloroplatinic acid, a platinum alcohol compound, a platinum olefin complex, a platinum aldehyde complex, and a platinum ketone complex, are especially effective.

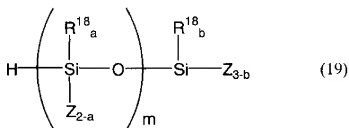
[0043]

An example is given and explained about the method of the above-mentioned (II). (II) Among the compound used by a method, although there is combination of various groups as an example of a functional group (j) and a functional group (k), a vinyl group can be raised as a functional group (j) as an example, and a hydronalium silicon group (H-Si**) can be raised as a functional group (k). A functional group (j) and a functional group (k) cause a hydrosilylation reaction, and can join together. [as a compound which has a vinyl group as a functional group (j), and has a polymerization nature unsaturated bond further] Allyl acrylate, allyl methacrylate, diallyl phthalate, neopentyl glycol dimethacrylate, 1,5-pentanediol diacrylate, 1,5-pentanediol dimethacrylate, 1, 6-hexanediol diacrylate, 1, 6-hexanedioldimethacrylate, Polyethylene glycol diacrylate, polyethylene glycol dimethacrylate, polypropylene glycol diacrylate, polypropylene glycol dimethacrylate, divinylbenzene, butadiene, etc. can be raised.

[0044]

It has a hydronalium silicon group as a functional group (k), and the hydrosilane compound denoted by a following general formula (19) is shown as an example of representation of the compound which has a reactant silicon functional group further.

[Chemical formula 19]



However, R^{18} , Z, a, b, and m are the same as the above.

[0045]

[as an example of the hydrosilane compound shown with the above-mentioned general formula (19)] Trichlorosilane, methylchlorosilane, dimethylchlorosilane, Halogenation Silang, such as trimethylsiloxy dichlorosilane; Trimethoxysilane, Triethoxysilane, methyl dimethoxysilane, phenyl dimethoxysilane, Alkoxysilane, such as 1,3,3,5,5,7,7-HEBUTA methyl

1,1-dimethoxy tetra siloxane; Methyl diacetoxysilane, Acyloxy silane, such as trimethylsiloxy methyl acetoxysilane; Pith (dimethyl KETOKISHI mate) methylsilane, KETOKISHI mate silane, such as pith (cyclohexyl KETOKISHI mate) methylsilane and pith (diethyl KETOKISHI mate) trimethylsiloxy silane; Dimethylsilane, Hydro-Silang, such as trimethylsiloxy methylsilane and 1,1-dimethyl 2,2-dimethyl di siloxane; although alkenyloxy silane, such as methyl bird (isopropenyl oxy) Silang, is mentioned, it is not limited to these.

[0046]

Although the quantity of the hydrosilane compound used when making a hydrosilane compound react to C=C binding should just carry out arbitrary dose use to C=C binding, its use of a 0.5 to double mole is preferred. However, even if it uses it not the thing that bars use of the amount of Silang beyond this but more, it is only collected as unreacted hydrosilane.

The catalyst of a first half group-VIII-transition-metal complex is required in the stage of making a hydrosilane compound reacting to C=C binding. It is the arbitrary temperature of 50-130 **, and what is necessary is just to perform this hydrosilylation reaction for about 1 to 10 hours. Highly reactive halogenation Silang can use it easily with basic materials inexpensive as a hydrosilane compound.

[0047]

When halogenation Silang is used, harden promptly at ordinary temperature, generating hydrogen chloride, if moisture curing nature copolymer (b) obtained is exposed into the air, but. Since there is a problem in the irritating odor and corrosion by hydrogen chloride and it can be practically used only for the limited use, it is preferred to change into other hydrolytic groups and hydroxyl groups the halogen atom which continued further and has been combined. As a hydrolytic group, an alkoxy group, an acyloxy group, aminoxy, a phenoxy group, a thioalkoxy group, an amino group, etc. are raised.

As how to change a halogen atom into an alkoxy group, 1 methanol, ethanol, 2-methoxyethanol, s-butanol, Alcohols or phenols like t-butanol or phenol, The method of making the alkali metal salt of 2 alcohols or phenols, 3 methyl orthoformate, and the ORUTOGI acid alkyls like ethyl orthoformate react to a halogen atom, etc. are mentioned as a concrete method.

[0048]

As a method of changing into an acyloxy group, the method of making the alkali metal salt of the carboxylic acid like 1 acetic acid, propionic acid, and benzoic acid and 2 carboxylic acid, etc. react to a halogen atom, etc. are mentioned as a concrete method.

[as a method of changing into aminoxy] 1N,N-dimethylhydroxylamine, N,N-diethylhydroxylamine, The method of making the alkali metal salt of the hydroxylamine like N,N-methylphenyl hydroxylamine or N-hydroxy pyrrolidine and 2 hydroxylamine, etc. react to a halogen atom, etc. are raised as a concrete method.

As a method of changing into an amino acid group, the method of making the alkali metal salt of the 1st class or secondary amine like 1N,N-dimethylamine, N,N-methylphenyl amine, and pyrrolidine, the 21st class, or secondary amine, etc. react to a halogen atom, etc. are mentioned as a concrete method.

[0049]

as the method of changing into a thioalkoxy group -- 1 ethyl mel -- a turnip -- the method of making the alkali metal salt of a tongue, thioalcohol like thiophenol or thiophenol, 2 thioalcohol, or thiophenol, etc. react to a halogen atom, etc. are mentioned as a concrete method.

About the silyl group introduced into C=C binding by the hydrosilylation reaction, only a halogen atom can also change groups, such as other alkoxy groups and an acyloxy group, into hydrolytic groups and hydroxyl groups, such as an amino group and aminoxy, if needed rather than can be changed into other hydrolytic groups.

Thus, 50-150 ** is suitable for the temperature which changes into other hydrolytic groups the hydrolytic group on the silyl group in which a direct inlet is carried out by the hydrosilylation reaction. Even if these exchange reactions use a solvent, and it does not carry out them, they can be attained, but when using it, inert solvents, such as ether, hydrocarbons, and acetate, are suitable.

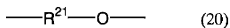
[0050]

[oxyalkylene polymer (**)] which has a reactive silicon group which is a component of the above-mentioned moisture curing nature resin (B) used for this invention, and for which a bridge can be constructed] JP,45-36319,B, 46-12154, 49-32673, It is proposed by each gazette of JP,50-156599,A, 51-73561, 54-6096, 55-82123, 55-123620, 55-125121, 55-131022, 55-135135, and 55-137129.

[0051]

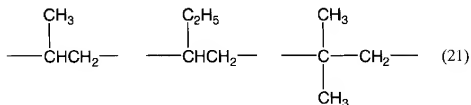
As for the chain of the above-mentioned oxyalkylene polymer (**), what has a repeating unit essentially denoted by a following general formula (20) is preferred.

[Chemical formula 20]



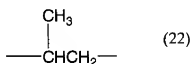
However, R²¹ shows a divalent organic group, and when the most is a hydrocarbon of the carbon number 3 or 4, it is the most preferred. As an example of R²¹, there are a group etc. which are shown with a following general formula (21).

[Chemical formula 21]



Although the chain of the above-mentioned oxyalkylene may consist of one sort of repeating units and it may consist of two or more sorts of repeating units, the group shown with a following general formula (22) especially as R^{21} is preferred.

[Chemical formula 22]



The reactive silicon group in oxyalkylene polymer (**) is the same as the above.

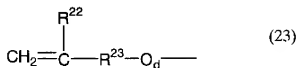
[0052]

As for the number of the reactant silicon functional group in oxyalkylene polymer (**), 1.5 pieces are especially preferred. 1.1 more or more pieces at the point of dealing in sufficient hardenability to one or more averages. As for a reactant silicon functional group, it is preferred to exist in the molecular chain terminals of oxyalkylene polymer (**). The number average molecular weight of oxyalkylene polymer (**) has a preferred thing of 500-30000, and its thing of 3000-15000 is still more preferred. Oxyalkylene polymer (**) may be used alone and may be used together two or more sorts.

[0053]

[oxyalkylene polymer (**)] For example, what was manufactured by carrying out the addition reaction of Pori Ey Chill who has an olefin group shown with the hydrogenation silicon compound denoted by the one above-mentioned step type (19) and a following general formula (23) by making a VII group transition metal catalyst, such as the above-mentioned platinum compound, into a catalyst is mentioned.

[Chemical formula 23]



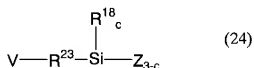
However, R^{22} shows the univalent organic group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-20, R^{23} shows the divalent organic group of the carbon numbers 1-20, and d shows the integer of 0 or 1.

[0054]

As how to manufacture oxyalkylene polymer (**)s other than the above,

The method of carrying out the addition reaction of the Merca Bouto group of the silicon compound denoted by the olefin group of the polyoxyalkylene which has an olefin group denoted by the 1 above-mentioned general formula (23) with the following general formula (24) whose V is the Merca Bouto group,

[Chemical formula 24]

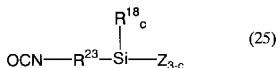


However, V shows the active hydrogen containing group chosen from the hydroxyl group, the carbo SHIKIRU group, the Merca Bouto group, and the amino group (the 1st class or the 2nd class). R^{18} , R^{23} , Z , and c are the same as the above.

[0055]

How to make the compound denoted by a following general formula (25) react to the hydroxyl group of 2 hydroxyl-group end polyoxyalkylene

[Chemical formula 25]



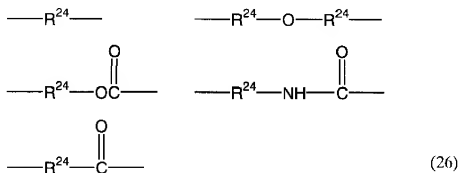
However, R^{18} , R^{23} , Z , and c are the same as the above.

Although **** is raised concretely, in this invention, it is not limited to the method above-

mentioned [these].

[0056]

In the method to which the polyoxyalkylene which has an olefin group shown with the hydrogenation silicon compound shown with the above-mentioned general formula (19) and the above-mentioned general formula (23) is made to react, After making them react, all Z groups may be changed into the hydrolytic group or hydroxyl of further others in part. For example, it is more desirable to use it, changing into an alkoxy group, an acyloxy group, an aminoxy group, an alkenyloxy group, hydroxyl, etc., when Z groups are a halogen atom and a hydrogen atom. In the above-mentioned general formula (23), although R^{22} is a divalent organic group of a hydrogen atom or the carbon numbers 1-20, the group denoted by a following general formula (26) is preferred, and especially a methylene group is preferred. [Chemical formula 26]



However, R^{24} shows the hydrocarbon of the carbon numbers 1-10.

[0057]

[as a concrete manufacturing method of the alkylene oxide polymer which has an olefin group shown with the above-mentioned general formula (23)] The method currently indicated in JP,S54-6097,A, or ethylene oxide, When polymerizing epoxy compounds, such as propylene oxide, the method of introducing an olefin group into a side chain, etc. can be illustrated by adding olefin group content epoxy compounds, such as an allyl GURISHI diether, and copolymerizing.

The above-mentioned moisture curing nature resin (B) is marketed as SAIRIRUMA430, SAIRIRUMA430, SAIRIRUMA447, SAIRIRUMAX470 (trade name by Kaneka Corp.), etc., as already stated, and they can be used in this invention.

[0058]

[the blending ratio at the time of blending the above-mentioned silanizing urethane system resin (A) and the above-mentioned moisture curing nature resin (B)] a weight ratio -- silanizing urethane system resin (A):moisture curing nature resin (B) =5:95 - 80:20 -- it is silanizing

urethane system resin (A):moisture curing nature resin (B) =20:80 - 60:40 preferably. If there are few loadings of silanizing urethane system resin (A) than silanizing urethane system resin (A):moisture curing nature resin (B) =5:95, [loadings] the time to tackiness revelation being further shortened, if the effect which lengthens the effect that the time to tackiness revelation is shortened, the effect of improving tackiness, and a tack range is not enough and there are than silanizing urethane system resin (A):moisture curing nature resin (B) =80:20, but, [more] The effect which lengthens the effect and tack range which improve tackiness will be lost. Although the silicone resin system contact adhesive of this invention contains the above-mentioned silanizing urethane system resin (A) and the above-mentioned moisture curing nature resin (B) as an active principle, it can contain a curing catalyst, a bulking agent, and various additives if needed in addition to these active principles.

[0059]

As the above-mentioned curing catalyst which can be included if needed, an organic tin compound, a metal complex, a basic compound, an organophosphorus compound, and water (humidity in the air) can be used. As an organic tin compound, specifically Dibutyltin dilaurate, dioctyl tin dimaleate, Dibutyl tin phthalate, the first tin of octylic acid, dibutyl tin methoxide, Dibutyl tin diacetyl acetate, dibutyl tin jibber SATETO, dibutyl tin oxide, The resultant of dibutyl tin oxide and phthalic acid diester, a dialkyl tin silicate compound, A poly (dialkyl stanoxane) JISHIRIKETO compound, a Japanese East Chemicals trade name: Neo SUTAN U-303, U-700 and U-700ES, and Sankyo Organic Chemicals make trade name:SCAT-32A etc. are mentioned.

[0060]

As a metal complex, tetrabutyl titanate, tetra isopropyl titanate, Titanate compounds, such as triethanolamine titanate, lead octylate, Lead naphthenate, nickel naphthenate, cobalt naphthenate, octylic acid bismuth, Metal acetylacetonato complexes, such as carboxylic acid metal salt, such as bismuth bar SATETO, bismuth tris (2-ethylhexanoate), and bismuth tris neo decanoate, an aluminium acetylacetonato complex, and a vanadium acetylacetonato complex, etc. are mentioned.

As a basic compound, aminosilane, such as gamma-aminopropyl trimethoxysilane and gamma-aminopropyl triethoxysilane, Quarternary ammonium salt, such as tetramethyl ammoniumchloride and benzalkonium chloride, The straight chain or the annular tertiary amine, quarternary ammonium salt, etc. containing two or more nitrogen, such as DABCO (registered trademark) series by a Sankyo air products company, DABCO BL series, and 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene, are mentioned.

[0061]

As an organophosphorus compound, monomethyl phosphoric acid, di-n-butyl phosphoric acid, triphenyl phosphate, etc. are mentioned. Two or more sorts may be mixed and these curing

catalysts may be used, although it may be used independently.

The blending ratio of this curing catalyst is 0.01 to 10 mass part to active principle 100 mass part of silicone resin system contact adhesive.

As a bulking agent, fumed silica, calcium carbonate, magnesium carbonate, aluminium hydroxide, magnesium hydroxide, clay, a talc, silica, a fused silica glass filler, organic system polymer fine particles, various balloons, etc. are mentioned.

A plasticizer, an additive, a solvent, a dehydrating agent, etc. can be mentioned as various additives. As the above-mentioned plasticizer, aliphatic-carboxylic-acid ester, such as phthalic ester, such as dioctyl phthalate and dibutyl phthalate, dioctyl adipate, and dibutyl sebacate, etc. can be used.

[0062]

As the above-mentioned additive, epoxy resins, such as an age resistor, a thixotropy grant agent, an ultraviolet ray absorbent, a pigment, various tacky fires, a silane coupling agent, a titanate coupling agent, an aluminium coupling agent, a bisphenol A type, and a bisphenol F type, etc. are mentioned. Especially as a silane coupling agent, aminosilane is preferred.

As the above-mentioned solvent, as long as the above-mentioned silicone series resin contact adhesive etc. and compatibility are good and a moisture content is 500 ppm or less, any may be used.

As the above-mentioned dehydrating agent, quicklime, orthosilicate, anhydrous sodium sulfate, zeolite, methylsilicate, ethyl silicate, various alkyl alkoxysilane, various vinyl alkoxysilane, etc. are mentioned.

[0063]

[Working example]

Hereafter, although an embodiment explains this invention in detail, this invention is not limited only to these embodiments. The unit of the number which shows the rate of each component of Tables 1-4 is g.

The synthetic example of silanizing urethane system resin (A)

Synthesis of the reactant alkoxysilane (compound (c)) which has 1 NH group

Each reactant alkoxysilane (reactant 1-A-F) which makes the compound shown in each column of reactant 1-A-F of Table 1 react for seven days at 23 ** under a nitrogen atmosphere, and has an NH group was obtained.

[0064]

[Table 1]

表 1 ①NH基を有する反応性アルコキシラン(C)の合成

	反応物1-A	反応物1-B	反応物1-C	反応物1-D	反応物1-E	反応物1-F
KBM-902 *1	163.3					
KBM-903 *2		179.3	179.3	179.3	179.3	
KBM-603 *3						222.4
メチルアクリレート	86.1	86.1				172.2
2-エチルヘキシルアクリレート			184.3			
ラウリルアクリレート				240.4		
マレイン酸ジメチル					144.1	

*1 : α -アミノプロピルメチルジメチルキシルン (信越化学工業株式会社製)*2 : α -アミノプロピルトリメチルキシルン (信越化学工業株式会社製)*3 : N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメチルキシルン (信越化学工業株式会社製)

[0065]

Synthesis of 2 urethane prepolymer (reactant of a compound (a) and a compound (b))

1,000 g of polyoxypropylene diol (trade name: TAKERAKKU P-28, made in Mitsui Takeda

Chemical) of the number average molecular weight 4,000, 1,000 g of 25% of molecular terminal polyoxyethylene addition type polyoxypropylene diol (PML-5005, a trade name: made by Asahi Glass Co., Ltd.) of the number average molecular weight 4,000, Having put SUMIDULE T-80 (trade name: Sumitomo Beyer urethane company make, tolylene diisocyanate) 174 and 2 g into the reaction vessel, and agitating it under a nitrogen atmosphere, it was made to react at 90 °C for 3 hours, and the urethane prepolymer (reactant 2-A) was obtained.

2,000 g of polyoxypropylene diol (trade name: TAKERAKKU P-28, made in Mitsui Takeda Chemical) of the number average molecular weight 4,000, Having put SUMIDULE T-80 (trade name: Sumitomo Beyer urethane company make, tolylene diisocyanate) 174 and 2 g into the reaction vessel, and agitating it under a nitrogen atmosphere, it was made to react at 90 °C for 3 hours, and the urethane prepolymer (reactant 2-B) was obtained.

Synthesis of 3 silanizing urethane system resin (A)

The compound shown in each column of compound 3-A-J of Table 2 was made to react at 90 °C under a nitrogen atmosphere for 1 hour, agitating, and each liquefied silanizing urethane system resin (compound 3-A-J) which silanized all isocyanate groups was obtained.

[0066]

[Table 2]

[0067]

Putting SUMIDULE T-80 (trade name: Sumitomo Beyer urethane company make, tolylene diisocyanate) 174.2g into a reaction vessel, and agitating it under a nitrogen atmosphere. The 132.7-g mixture of 124.7 g and reactant 1-B (2 urethane prepolymer) of reactant 1-A (2 urethane prepolymer) was dropped at this over 3 hours, it was made to react at a room temperature further for 1 hour, and reactant 4-A was obtained.

Subsequently, 1,000 g of polyoxypropylene diol (trade name: TAKERAKKU P-28, made in Mitsui Takeda Chemical) of the number average molecular weight 4,000, 1,000 g of 25% of molecular terminal polyoxyethylene addition type polyoxypropylene diol (trade name: PML-5005, Asahi Glass Co., Ltd. make) of the number average molecular weight 4,000, Having put 431.6 g of the above-mentioned reactant 4-A into the reaction vessel, and agitating it under a nitrogen atmosphere, it was made to react at 90 °C for 3 hours, and liquefied silanizing urethane system resin (compound 3-K) was obtained.

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-35590

(P2004-35590A)

(43) 公開日 平成16年2月5日 (2004. 2. 5)

(51) Int. Cl. ⁷

C09J 171/02
C09J 143/04
C09J 175/00
C09J 183/04

F I

C09J 171/02
C09J 143/04
C09J 175/00
C09J 183/04

テーマコード (参考)

4 J 0 4 0

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2002-190471 (P2002-190471)
(22) 出願日 平成14年6月28日 (2002. 6. 28)

(71) 出願人 000105648
コニシ株式会社
大阪府大阪市中央区道修町1丁目6番10号
(74) 代理人 100108693
弁理士 鳴井 義夫
(74) 代理人 100103436
弁理士 武井 英夫
(72) 発明者 野村 幸弘
埼玉県さいたま市西堀5-3-35 コニシ株式会社清和研究所内
(72) 発明者 佐藤 慎一
埼玉県さいたま市西堀5-3-35 コニシ株式会社清和研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリコーン樹脂系コンタクト型接着剤

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 タック発現までの時間が短く、タック発現直後の接着強さが大きく、タックレンジが長く、貼り合わせ可能時間が長いシリコーン樹脂系コンタクト型接着剤を提供する。

【解決手段】 主鎖がオキシアルキレン重合体で、その分子末端に架橋可能な反応性珪素基と、分子中に置換尿素結合を有するシリル化ウレタン系樹脂 (A) と、(イ) 架橋可能な反応性珪素基を有し、分子鎖が (メタ) アクリル酸アルキルエステル共重合体と、(ロ) 架橋可能な反応性珪素基を有するオキシアルキレン重合体からなる湿気硬化性樹脂 (B) とを含有するシリコーン樹脂系コンタクト型接着剤であり、その配合割合が重量比でシリル化ウレタン系樹脂 (A) : 湿気硬化性樹脂 (B) = 5 : 9.5 ~ 8.0 : 2.0であることを特徴とするシリコーン樹脂系コンタクト型接着剤。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

主鎖がオキシアルキレン重合体であり、その分子末端に架橋可能な反応性基を有する、分子中に置換酸素結合を有し、かつその架橋可能な反応性基の 20%以上が加水分解性基を 3 個有する架橋可能な反応性基を有するシリル化ウレタン系樹脂 (A)、

(イ) 架橋可能な反応性基を有し、分子鎖が実質的に (i) 炭素数 1~8 のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体単位と (ii) 炭素数 10 以上のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体単位とからなる共重合体、及び (ロ) 架橋可能な反応性基を有するオキシアルキレン重合体からなる湿気硬化性樹脂 (B)、を含有するシリコン樹脂系コンタクト型接着剤であり、且つ

その配合割合が質量比でシリル化ウレタン系樹脂 (A) : 湿気硬化性樹脂 (B) = 5 : 95 ~ 80 : 20 であることを特徴とするシリコン樹脂系コンタクト型接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シリコン樹脂系コンタクト型接着剤に関する、より詳細には、貼り合わせる被着材の両面に該接着剤を塗布し、オープンタイムをとりタックが発現した後に貼り合わせるコンタクト型接着に好適なシリコン樹脂系コンタクト型接着剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

被着体の両面に接着剤を塗布し、所定のオープンタイム経過後貼り合わせるコンタクト型接着方法は、貼り合わせ直後から優れたおさまり強度を発現し、仮押さえの必要がない。又、このコンタクト型接着方法は、1 液型接着剤を用いた非多孔質材料同志の貼り合わせにおいて特に有効である。このようなコンタクト型接着に用いる 1 液型接着剤としては、古くから溶剤型ゴム系接着剤が知られている。しかしながら、この溶剤型ゴム系接着剤は、溶剤による人体への毒性の問題や火災の問題がある。そこで、溶剤を用いない分子内に架橋可能な反応性基を有する高分子化合物を用いた湿気硬化型コンタクト型接着剤が、特開平 3-263478 号公報等に提案されている。

【0003】

上記公報に記載のコンタクト型接着剤を構成する架橋可能な反応性基を有する高分子化合物は、実質架橋可能な反応性基を有する (メタ) アクリレート共重合体と架橋可能な反応性基を有するオキシアルキレン重合体からなるものであるが、該 (メタ) アクリレート共重合体は炭素数の異なる 2 種の (メタ) アクリレート

と (メタ) アクリルアルコキシシラン及び/又はメルカプトアルコキシシランとの共重合体である。しかし、この架橋可能な反応性基を有する高分子化合物を成分とする接着剤は、タックが発現するまでに長時間を要し、現行のゴム系コンタクト型接着剤の代替には到底なり得ない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、タック発現までの時間が短く、タック発現直後の接着強さが大きく、タックレジンが長く、貼り合わせ可能時間が長いシリコン樹脂系コンタクト型接着剤を提供することを目的とする。又、本発明は、コンタクト型接着に好適な金属、プラスチック、ゴム等幅広い非多孔質材料への密着性に優れたシリコン樹脂系コンタクト型接着剤を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、主鎖がオキシアルキレン重合体であり、その分子内に $-R-N-CO-NH-$ 結合 (R は特定置換基) と架橋可能な反応性基を有するウレタン系樹脂と、上記公報に記載されているようなコンタクト型接着剤を構成する架橋可能な反応性基を有する高分子化合物とを配合することで、本発明の目的を達成し得ることを見出し本発明を完成させるに至った。

【0006】

すなわち、本発明は、主鎖がオキシアルキレン重合体であり、その分子末端に架橋可能な反応性基を有する、分子中に置換酸素結合を有し、かつその架橋可能な反応性基の 20%以上が加水分解性基を 3 個有する架橋可能な反応性基を有するシリル化ウレタン系樹脂 (A) と、

(イ) 架橋可能な反応性基を有し、分子鎖が実質的に (i) 炭素数 1~8 のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体単位と (ii) 炭素数 10 以上のアルキル基を有する (メタ) アクリル酸アルキルエステル単量体単位とからなる共重合体、(ロ) 架橋可能な反応性基を有するオキシアルキレン重合体からなる湿気硬化性樹脂 (B) からなるシリコン樹脂系コンタクト型接着剤であり、その配合割合が質量比でシリル化ウレタン系樹脂 (A) : 湿気硬化性樹脂 (B) = 5 : 95 ~ 80 : 20 であることを特徴とするシリコン樹脂系コンタクト型接着剤を要旨とする。

【0007】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の各構成について詳しく説明する。

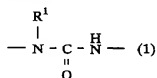
(I) 主鎖がポリオキシアルキレン重合体であり、その分子末端に反応性基を有し、分子中に置換酸素結合を有するシリル化ウレタン系樹脂 (A) (以下、単にシリル化ウレタン系樹脂 (A) ということがある。) について

このシリル化ウレタン系樹脂 (A) は、主鎖がポリオキシアルキレン重合体であり、その分子内に下記一般式

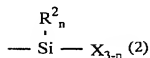
*基を有するウレタン系樹脂 (A) である。

【化1】

(1) で表わされる基及び下記一般式 (2) で表される *



【化2】



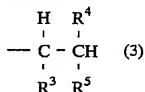
【0008】

但し、 R^1 は下記一般式 (3)、下記一般式 (4)、下記一般式 (5)、又は下記一般式 (6) で表される基、フェニル基又は炭素数 1~20 個の置換若しくは非置換の有機基を、 R^2 は炭素数 1~20 個の置換若しくは非置換の有機基を、X は水酸基又は加水分解性基を、n は 0、1 又は 2 を、それぞれ示す。

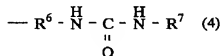
シリル化ウレタン系樹脂 (A) の架橋可能な反応性珪素

基における加水分解性基を 3 個有する架橋可能な反応性珪素基の含有率は 20% 以上が好ましく、さらには 50% 以上が好ましい。該含有率が 20% 未満であると、タックは向上しタックレンジは長くなるが、タック発現までの時間が短縮される効果が十分でなく、オープンタイム 20 分後の接着強さが十分でない。

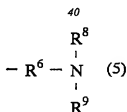
【化3】



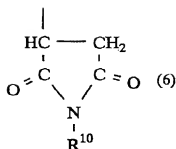
【化4】



【化5】



【化6】

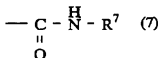


【0009】

但し、R³ は水素原子又は-COOR¹¹を、R⁴ は水素原子又はメチル基を、R⁵ は-COOR¹²又はニトリル基を、R⁶ は炭素数1～20個の置換若しくは非置換の2価の有機基を、R⁷ は分子量500以下の珪素原子を含んでも良い有機基を、R⁸ 及びR⁹ は上記一般式(3)又は下記一般式(7)で表され*

する基(但し、R⁷ は上記と同意義である。)を、R¹⁰ はフェニル基、シクロヘキシル基又は炭素数1～20の置換又は非置換の1価の有機基をそれぞれ示し、R¹¹ 及びR¹² は分子量500以下の有機基を、それぞれ示す。

【化7】



【0010】

上記一般式(2)におけるXの加水分解性基としては、アルコキシ基、アセトキシ基、オキシム基等が挙げられるが、特にアルコキシ基が好ましい。

シリル化ウレタン系樹脂(A)は、主鎖がポリオキシアルキレン重合体であり、その分子内に水酸基、第一級アミノ基若しくは第二級アミノ基から選ばれる基を1個以上有する化合物(以下、化合物(a)ということがある。)

とポリイソシアネート化合物(以下、化合物(b)ということがある。)を反応させてウレタンプレポリマーを製造し、更にウレタンプレポリマーと下記一般式(8)で表される化合物(以下、化合物(c)ということがある。)を反応させることにより製造することができる。(特許第3030020号公報に示される樹脂が含まれる。)

化合物(a)の原料となるポリオキシアルキレン重合体としては、触媒の存在下、開始剤にモノエポキシド等を反応させて製造される水酸基末端のものが好ましい。開始剤としては、1つ以上の水酸基を有するヒドロキシ化合物等が使用できる。

モノエポキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ヘキセンオキシド等やテトラヒドロフラン等が併用できる。

【0011】

触媒としては、カリウム系化合物やセシウム系化合物等のアルカリ金属触媒、複合金属シアン化合物錯体触媒、

金属ポリリフィン触媒が挙げられる。複合金属シアン化合物錯体触媒としては、亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体、エーテル及び/又はアルコール錯体が好ましい。エーテル及び/又はアルコール錯体の組成は本質的に特公昭46-27250号公報に記載されているものが使用できる。エーテルとしてはエチレングリコールジメチルエーテル(グリム)、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグリム)等が好ましく、錯体の製造時の取り扱いの点からグリムが特に好ましい。アルコールとしては、例えば特開平4-145123号公報に記載されているものが使用できるが、特にtert-ブタノールが好ましい。

【0012】

上記原料ポリオキシアルキレン重合体としては、数平均分子量が500～300,000、特に2,000～20,000のものを使用するのが好ましい。

原料ポリオキシアルキレン重合体は官能基数が2以上のものが好ましく、具体的にはポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシヘキセン、ポリオキシテトラメチレン等の共重合物が挙げられる。好ましい原料ポリオキシアルキレン重合体は、2～6価のポリオキシプロピレンポリオール、特にポリオキシプロピレングリオールとポリオキシプロピレントリオールである。

【0013】

化合物(a)は市販されており(例えば、P-200

7

0, P-3000: 商品名、旭電化工業社製、PML-3005, PML-3010, PML-3012, PML-4002, PML-4010, PML-5005: 商品名、旭硝子社製、Sumiphen 3600, Sumiphen 3700, SBU-Polyol 031
9: 商品名、住友バイエルウレタン社製等)、本発明ではそれらを用いることができる。又、末端に第1級アミノ基をもつポリオキシプロピレン(ジェファミンD-230, D-400, D-2000(同上)と、 α , β -不飽和カルボニル化合物、マレイン酸ジエステル及びアクリロニトリルから選ばれる1種又は2種以上とを反応させる方法によって得ることができる。)を用いることができる。

【0014】

化合物(b)としては、ジソシアネート化合物、ジソシアネート化合物を除くポリソシアネート化合物、その他等が挙げられる。ジソシアネート化合物としては、例えば脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、芳香族ジソシアネート化合物等が挙げられる。以下、それらの具体例を挙げる。

脂肪族ジソシアネート化合物: トリメチレンジソシアネート、テトラメチレンジソシアネート、ヘキサメチレンジソシアネート、ペンタメチレンジソシアネート、1, 2-プロピレンジソシアネート、1, 2-ブチレンジソシアネート、2, 3-ブチレンジソシアネート、1, 3-ブチレンジソシアネート、2, 4, 4'-又は2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジソシアネート、2, 6-ジソシアネートメチルカブ

【0015】

ロエート等。
脂環式ジソシアネート化合物: 1, 3-シクロペンタジソシアネート、1, 4-シクロヘキサジソシアネート、1, 3-シクロヘキサジソシアネート、3-イソシアネートメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチル-2, 4-シクロヘキサジソシアネート、メチル-2, 6-シクロヘキサジソシアネート、1, 3-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、イソホロンジソシアネート等。芳香脂肪族ジソシアネート化合物: 1, 3-若しくは1, 4-キシリレンジソシアネート又はそれらの混合物、 ω , ω' -ジイソシアネート-1, 4-ジエチルベンゼン、1, 3-若しくは1, 4-ビス(1-イソシアネート-1-メチルエチル)ベンゼン又はそれらの混合物等。芳香族ジソシアネート化合物: m-フェニレンジソシアネート、p-フェニレンジソシアネート、4, 4'-ジフェニルジソシアネ

8

ート、1, 5-ナフタレンジソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジソシアネート、2, 4'-又は2, 6-トリレンジソシアネート、4, 4'-トリレンジソシアネート、4, 4'-ジフェニルエーテルジソシアネート等。

【0016】

ジソシアネート化合物を除くポリソシアネート化合物としては、例えば脂肪族、脂環式、芳香脂肪族、芳香族ポリソシアネート化合物等が挙げられる。

以下、それらの具体例を挙げる。

脂肪族ポリソシアネート化合物: リジエンステルトリイソシアネート、1, 4, 8-トリイソシアネートオクタタン、1, 6, 11-トリイソシアネートウンデカン、1, 8-ジイソシアネート-4-イソシアネートメチルオクタタン、1, 3, 6-トリイソシアネートヘキサン、2, 5, 7-トリメチル-1, 8-ジイソシアネート-5-イソシアネートメチルオクタタン等。

【0017】

脂環式ポリソシアネート化合物: 1, 3, 5-トリイソシアネートシクロヘキサン、1, 3, 5-トリメチルイソシアネートシクロヘキサン、3-イソシアネート-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキシルイソシアネート、2- (3-イソシアネートプロピル) -2, 5-ジ(イソシアネートメチル) -ビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、2- (3-イソシアネートプロピル) -2, 6-ジ(イソシアネートメチル) -ビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、5- (2-イソシアネートエチル) -2-イソシアネートメチル-3- (3-イソシアネートプロピル) -ビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、6- (2-イソシアネートエチル) -2-イソシアネートメチル-3- (3-イソシアネートプロピル) -ビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、5- (2-イソシアネートエチル) -2-イソシアネートメチル-2- (3-イソシアネートプロピル) -ビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン、6- (2-イソシアネートエチル) -2- (3-イソシアネートプロピル) -ビシクロ [2, 2, 1] ヘプタン等。

芳香脂肪族ポリソシアネート化合物: 1, 3, 5-トリイソシアネートメチルベンゼン等。

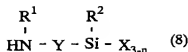
芳香族ポリソシアネート化合物: トリフェニルメタン-4, 4', 4"-トリイソシアネート、1, 3, 5-トリイソシアネートベンゼン、2, 4, 6-トリイソシアネートトルエン、4, 4'-ジフェニルメタン-2, 2', 5, 5'-テトライソシアネート等。

その他のポリイソシアネート化合物: フェニルジソシアネート等硫黄原子を含むジソシアネート類。

【0018】

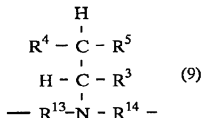
化合物(c)は、下記一般式(8)で表される化合物である。

【化8】

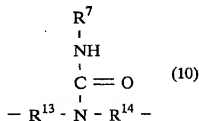


但し、 R^1 、 R^2 、 X 及び n は上記の規定と同意義であり、 Y は炭素数1～20個の置換若しくは非置換の2価の有機基、下記一般式(9)又は下記一般式(10)*

* (9) で表される基を、それぞれ示す。
【化9】



【化10】



但し、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^7 は上記の規定と同意義であり、 R^{13} 及び R^{14} は炭素数1～10個の置換若しくは非置換の2価の有機基を示す。

【0019】

化合物(c)の具体例としては、 N -(n -ブチル)- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 N -(n -ブチル)- γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 N -エチルアミノイソブチルトリメトキシシラン、 N -メチルアミノプロピルメチルジメトキシシラン、 N -メチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ビス(トリメトキシシリプロピル)アミン等が挙げられる。

【0020】

《尚、上記一般式(8)で表される化合物(c)は、以下の(1)～(7)の方法により製造することでもできる。》

(1) R^1 が上記一般式(3)で表される基、 Y が2価の有機基である化合物第一級アミノ基及び加水分解性基含有珪素基若しくは水酸基含有珪素基(好ましくは加水分解性基含有珪素基)をそれぞれ一つ持つ化合物(化合物(d))と、それと化学当量の α 、 β -不飽和カルボニル化合物(化合物(e))、マレイン酸ジエステル(化合物(f))及びアクリロニトリルから選ばれる1

種又は2種以上とを反応させる方法

30 【0021】

(2) R^1 が上記一般式(3)で示され、 Y が上記一般式(9)で示される化合物

第一級アミノ基、第二級アミノ基及び加水分解性基含有珪素基若しくは水酸基含有珪素基(好ましくは加水分解性基含有珪素基)をそれぞれ一つ持つ化合物(化合物(g))と、化合物(g)中の第一級アミノ基及び第二級アミノ基と化学当量の化合物(e)、化合物(f)及びアクリロニトリルから選ばれる1種又は2種以上とを反応させる方法

40 (3) R^1 が上記一般式(3)で示され、 Y が上記一般式(10)で示される化合物

化合物(g)と、化合物(g)中の第一級アミノ基と化学当量の化合物(e)、化合物(f)及びアクリロニトリルから選ばれる1種又は2種以上とを反応させた後、化合物(g)中の第二級アミノ基と化学当量の式 $\text{R}^7 - \text{NCO}$ (R^7 は上記と同意義)で表されるモノイソシアネート化合物(化合物(h))を反応させる方法
【0022】

(4) R^1 が上記一般式(4)で示され、 Y が2価の有機基である化合物

11

化合物 (g) と、化合物 (g) 中の第一級アミノ基と化学当量の化合物 (h) とを反応させる方法

(5) R^1 が上記一般式 (5) で示され、かつ一般式 (5) 中の R^2 が上記一般式 (3) で示され、Y が 2 個の有機基である化合物
化合物 (g) と、化合物 (g) 中の第一級アミノ基と 2 化学当量の化合物 (e)、化合物 (f) 及びアクリロニトリルから選ばれる 1 種又は 2 種以上とを反応させる方法

【0023】

(6) R^1 が上記一般式 (5) で示され、かつ一般式 (5) 中の R^2 が上記一般式 (3) で示され、Y が上記一般式 (7) で示され、Y が 2 個の有機基である化合物

化合物 (g) と、化合物 (g) 中の第一級アミノ基と化学当量の化合物 (e)、化合物 (f) 及びアクリロニトリルから選ばれる 1 種又は 2 種以上とを反応させた後、この反応により生成した第二級アミノ基と化学当量の化合物 (h) を反応させる方法。

(7) R^1 が上記一般式 (6) で示され、Y が 2 個の有機基である化合物

化合物 (d) と、化合物 (d) 中の第一級アミノ基と化学当量のマレイミド化合物 (化合物 (i)) とを反応させる方法。

化合物 (d) としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、アミノフェニルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【0024】

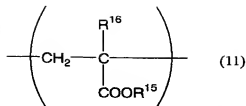
化合物 (e) としては、(メタ) アクリル化合物、ビニルケトン化合物、ビニルアルデヒド化合物、その他の化合物等が挙げられる。(メタ) アクリル化合物として、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、イソプロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、 t -ブチル (メタ) アクリレート、ペンチル (メタ) アクリレート、アミル (メタ) アクリレート、イソアミル (メタ) アクリレート、ヘキシル (メタ) アクリレート、ヘプチル (メタ) アクリレート、オクタシル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ノニル (メタ) アクリレート、デシル (メタ) アクリレート、イソデシル (メタ) アクリレート、ウンデシル (メタ) アクリレート、ドデシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ) アクリレート、オクタデシル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルリル (メタ) アクリレート、ブトキシエチル (メタ) アクリレート、エトキシエチレンジグリコール (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル

12

(メタ) アクリレート、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、ポリエチレンジグリコール (メタ) アクリレート、ポリプロピレンジグリコール (メタ) アクリレート、メトキシエチレンジグリコール (メタ) アクリレート、エトキシエチレンジグリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレンジグリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリプロピレンジグリコール (メタ) アクリレート、ジシクロペンタジエンル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ) アクリレート、トリシクロペンタニル (メタ) アクリレート、ポリニル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、ジアセトン (メタ) アクリレート、イソブトキシメチル (メタ) アクリレート、 N -ビニルピロリドン、 N -ビニルカプロラクタム、 N -ビニルホルムアルデヒド、 N 、 N -ジメチルアクリルアミド、 t -オクチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、7-アミノ-3, 7-ジメチルオクチル (メタ) アクリレート、 N 、 N -ジメチル (メタ) アクリルアミド、 N 、 N' -ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、アクリロイルモルホリン等の他、東亜合成化学工業社製の商品名：アロニックス M-102, M-111, M-114, M-117、日本化薬社製の商品名：カヤハード TC110S, R629, R644、大阪有機化学社製の商品名：ビスコート 3700 等が挙げられる。

【0025】
更に、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトール (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、エチレンジグリコールジ (メタ) アクリレート、テトラエチレンジグリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレンジグリコールジ (メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリオキシエチル (メタ) アクリレート、トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートトリ (メタ) アクリレート、トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートジ (メタ) アクリレート、トリシクロペンタニルジ (メタ) アクリレート、ビスフェノール A のグリシジルエーテルに (メタ) アクリレートを加えたエポキシ (メタ) アクリレート等の多官能性化合物及び該多官能性化合物の市販品としての、三養化学社製の商品名：ユビマー UV, SA1002, SA2007、大阪有機化学社製の商品名：ビスコート 700、日本化薬社製の商品名：カヤハード R604, DPCA-20, DPCA-30, DPCA-60, DPCA-120, HX-620, D-310, D-330、東亜合成化学工業社製の商品名：アロニックス M-210, M-21

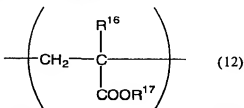
【化11】



但し、 R^{15} は炭素数1～8のアルキル基を、 R^{16} は10*10以上のアルキル基を有する(メタ)アクリル酸アルキルエステル単量体単位は、下記一般式(12)で表される。

上記湿気硬化性樹脂(B)の成分である湿気硬化性共重合体(イ)における(i i)の単量体単位である炭素数*

【化12】



但し、 R^{16} は上記に同じ、 R^{17} は炭素数10以上のアルキル基を示す。

【0033】

上記一般式(11)中の R^{15} としては、たとえばメチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、t-ブチル基、2-エチルヘキシル基などの炭素数1～8、好ましくは1～4、さらに好ましくは1～2のアルキル基が挙げられる。なお、 R^{15} のアルキル基は単独でもよく、2種以上混合していてもよい。

上記一般式(12)中の R^{17} としては、たとえばラウリル基、トリドデシル基、セチル基、ステアリル基、炭素数22のアルキル基、ベンジル基などの炭素数10以上、通常は10～30、好ましくは10～20の長鎖のアルキル基があげられる。なお、 R^{17} のアルキル基は R^{15} の場合と同様、単独でもよく、たとえば炭素数12と13の混合物のように、2種以上混合したのもであってもよい。

【0034】

上記湿気硬化性共重合体(イ)の分子鎖は実質的に(i)および(i i)の単量体単位からなるが、ここでいう実質的には、湿気硬化性共重合体(イ)中に存在する(i)および(i i)の単量体単位の合計が50重量%をこえることを意味する。(i)および(i i)の単量体単位の合計は好ましくは70重量%以上である。また(i)の単量体単位と(i i)の単量体単

位の存在比は重量比で95:5～40:60が好ましく、90:10～60:40がさらに好ましい。

上記湿気硬化性共重合体(イ)に含有されていてもよい

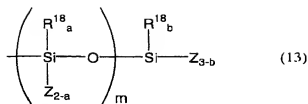
(i)および(i i)以外の単量体単位としては、たとえばアクリル酸、メタクリル酸などのアクリル酸；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなどのアミド基、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどのエポキシ基、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、アミノエチルビニルエーテルなどのアミノ基を含む単量体；その他アクリロニトリル、イミノールメタクリレート、スチレン、α-メチルスチレン、アルキルビニルエーテル、塩化ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレンなどに基因する単量体単位が挙げられる。

上記湿気硬化性共重合体(イ)は、数平均分子量で500～1000、000のものが取り扱いの容易さの点から好ましい。

【0035】

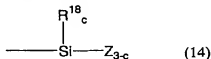
上記湿気硬化性共重合体(イ)におけるシロキサン結合を形成することによって架橋し得る珪素基含有官能基(反応性珪素基)はよく知られた官能基であり、室温においても架橋し得るという特徴を有する。この反応性珪素基の代表例は、下記一般式(13)で表される。

【化13】



但し、 R^{18} は炭素数1～20個の置換若しくは非置換の1価の有機基またはトリオルガノシロキシ基を、 Z は水酸基又は異質もしくは同種の加水分解性基を、 a は0、1又は2、 b は0、1、2または3で $a=2$ かつ $b=$

* $=3$ にならない整数を、 m は0～18の整数を示す。経溶性などの点から好ましい反応性珪素基は、下記一般式(14)で表される。
【化14】



但し、式中、 R^{18} 、 Z は上記に同じ、 c は0、1、2の整数を示す。

【0036】

上記無機硬化性共重合体(イ)中の反応性珪素基の個数は充分な硬化性をうる点から平均1個以上、さらには1、2個以上、とくには1、5個以上が好ましく、また見掛け上反応性珪素基1個あたりの数平均分子量が300～4000になるように存在することが好ましい。一般式(13)における加水分解性基の具体例としては、たとえばハロゲン原子、水素原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ※

※基などがあげられる。これらのうちでも加水分解性のマイルドさの点からメトキシ基、エトキシ基などのアルコキシ基が好ましい。

20

【0037】

また一般式(13)における R^{18} の具体例としては、たとえばメチル基、エチル基などのアルキル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基などが挙げられる。さらに R^{18} は、下記一般式(15)で示されるトリオルガノシロキシ基であってもよい。

【化15】



但し、 R^{18} は上記に同じ。これらのなかではメチル基がとくに好ましい。

【0038】

本発明に用いる無機硬化性共重合体(イ)は、ビニル重合、たとえばラジカル重合によるビニル重合により、一般式(11)および(12)で表される単位を与える単量体を通常の溶液重合法や塊重合法などにより重合させることによって得ることができる。

反応は、上記単量体および必要に応じてラジカル開始剤、あるいは n -ドデシルメルカプタン、 t -ドデシルメルカプタンなどのような連鎖移動剤を加えて、50～150℃で反応させる。溶剤は、使用してもよく、しなくてもよいが、使用する場合はエーテル類、炭化水素類、酢酸エステル類などのような非反応性の溶剤を用いることが好ましい。また、架橋可能な反応性珪素基を有するオキシアルキレン重合体(ロ)の存在下で反応を行ってもよい。

【0039】

上記無機硬化性共重合体(イ)に反応性珪素基を導入する方法としては種々あるが、たとえば(1)重合性不飽和結合と反応性珪素基を有する化合物(たとえば $CH_2=CHSi(OCH_3)_3$)とを、上記一般式(11)および(12)で表される単位を与える単量体に添加して共重合する方法、(11)重合性不飽和結合および反応性官能基(以下、官能基(j)とする)を有する化合物(たとえばアクリル酸)を上記一般式(11)および(12)で表される単位を与える単量体に添加して共重合させ、そのうち生成した共重合体を反応性珪素基および官能基(j)と反応し得る官能基(以下、官能基(k)とする)を有する化合物(たとえばイソシアネート基と $-Si(OCH_3)_3$ 基)を有する化合物と反応させる方法などが挙げられる。

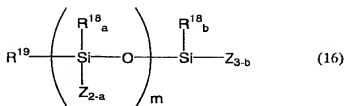
40

【0040】

上記重合性不飽和結合と反応性珪素基を有する化合物としては、下記一般式(16)で表される化合物が示される。

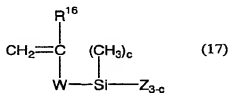
50

【化16】



但し、 R^{18} 、 Z 、 a 、 b 、および m は上記に同じ、 R^{19} もものは、下記一般式(17)で表される化合物である。
 R^{19} は重合性不飽和結合を有する有機残基を示す。【化17】

た、一般式(16)で表される化合物のなかで好ましい*



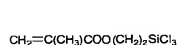
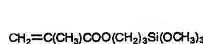
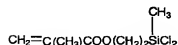
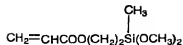
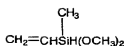
但し、 R^{16} 、 Z および c は上記に同じ、 W は $-COO$
 $R^{20}-$ (R^{20} は $-CH_2-$ 、
 $-CH_2-CH_2-$ などの炭素数1~6の2価のアル
キレン基)、 $-CH_2-C_6H_5-CH_2-CH$
 $2-$ 、
 $-CH_2-O-C(=O)-H$ 、 $-COO(CH_2)$

$3-$ などの2価の有機基または直接結合)を示す。

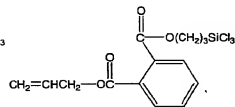
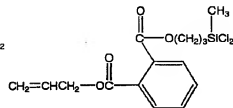
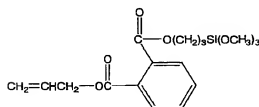
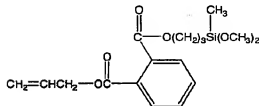
【0041】

上記一般式(16)または(17)で示される化合物の
具体例としては、たとえば下記一般式(18)で表され
る化合物などが挙げられる。

【化18】



(18)



【0042】

これらのシラン化合物は種々の方法により合成されるが、たとえばアセチレン、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、ジアリルフタレートなどとメチルジメトキシシラン、メチルジクロロシランなどをV I I 族遷移金属の触媒下で反応させることにより製造することができる。このような遷移金属錯体触媒としては、白金、ロジウム、コバルト、パラジウムおよびニッケルから選ばれたV I I 族遷移金属錯体化合物が有効に使

用される。とくに白金ブラック、塩化白金酸、白金アルコール化合物、白金オレフィンコンプレックス、白金アルデヒドコンプレックス、白金ケトンコンプレックスなどの白金系化合物が有効である。

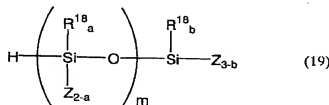
【0043】

上記(11)の方法について一例をあげて説明する。

(11)の方法で用いる化合物中、官能基(j)および官能基(k)の例としては種々の基の組み合わせがあるが、一例として官能基(j)としてビニル基、官能基

23

(k)としてヒドロシリコン基(H-Si≡)をあげる
ことができる。官能基(j)と官能基(k)とはヒドロ
シリル化反応をおこし結合しうる。官能基(j)として
ビニル基をもち、さらに重合性不飽和結合を有する化合
物としては、アクリル酸アル、メタクリル酸アル、
ジアリルフタレート、ネオペンチルグリコールジメタク
リレート、1, 5-ペンタンジオールジアクリレート、
1, 5-ペンタンジオールジメタクリレート、1, 6-
ヘキサジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジ
オールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジ*10



但し、R^{1a}, Z, a, b, およびmは上記に同じ。

【0045】

上記一般式(19)で示されるヒドロシラン化合物の具
体例としては、トリクロロシラン、メチルジクロロシ
ラン、ジメチルクロロシラン、トリメチルシロキシジク
ロロシランなどのハロゲン化シラン類；トリメトキシシ
ラン、トリエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、フ
エニルジメトキシシラン、1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-
ヘプタメチル-1, 1-ジメトキシテトラシロキサン
などのアルコキシシラン類；メチルジアセトキシシ
ラン、トリメチルシロキシメチルアセトキシシランなどの
アシロキシシラン類；ビス(ジメチルケトキシメート)
メチルシラン、ビス(シクロヘキシルケトキシメート)
メチルシラン、ビス(ジエチルケトキシメート)トリメ
チルシロキシシランなどのケトキシメートシラン類；ジ
メチルシラン、トリメチルシロキシメチルシラン、1,
1-ジメチル-2, 2-ジメチルジシロキサンなどのハ
イドロシラン類；メチルトリ(イソプロペニルオキシ)
シランなどのアルケニルオキシシラン類などが挙げられ
るが、これらに限定されるものではない。

【0046】

なお、ヒドロシラン化合物をC=C結合と反応させる際
に用いるヒドロシラン化合物の量は、C=C結合に対し
て任意量使用すればよいが、0. 5〜2倍モルの使用が
好ましい。ただし、これ以上のシラン量の使用を妨げる
ものではなく、これ以上使用しても未反応のヒドロシ
ランとして回収されるだけである。

また、ヒドロシラン化合物をC=C結合に反応させる段
階で前期VII族遷移金属錯体の触媒が必要である。
このヒドロシリル化反応は、50〜130℃の任意の温
度で、1〜10時間程度行えばよい。さらに、ヒドロシ
ラン化合物として安価な基礎原料で高反応性のハロゲン

24

*タリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレ
ート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプ
ロピレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼ
ン、ブタジエンなどをあげることができる。

【0044】

また官能基(k)としてヒドロシリコン基をもち、さら
に反応性シロ官能基を有する化合物の代表例とし
て、下記一般式(19)で表されるヒドロシラン化合物

【化19】

化シラン類が容易に使用できる。

20 【0047】

ハロゲン化シラン類を用いた場合、得られる湿気硬化性
共重合体(イ)は、空気中に暴露すると塩化水素を発生
しながら常温で速やかに硬化するが、塩化水素による刺
激臭や腐食に問題があり、限定された用途にしか実用上
使用できないので、さらに続いて結合しているハロゲン
原子を他の加水分解性基や酸基に変換することが好ま
しい。加水分解性基としては、アルコキシ基、アシロ
キシ基、アミノキシ基、フェノキシ基、チオアルコキシ
基、アミノ基などがあげられる。

30 ハロゲン原子をアルコキシ基に変換する方法としては、
①メタノール、エタノール、2-メトキシエタノール、
s-ブタノール、t-ブタノールまたはフェノールのご
ときアルコノール類またはフェノール類、②アルコノール類
またはフェノール類のアルカリ金属塩、③オルトギ酸メ
チル、オルトギ酸エチルのごときオルトギ酸アルキル類
などをハロゲン原子と反応させる方法などが具体的な方
法として挙げられる。

【0048】

また、アシロキシ基に変換する方法としては、①酢酸、
40 プロピオン酸、安息香酸のごときカルボン酸類、②カル
ボン酸類のアルカリ金属塩などをハロゲン原子と反応さ
せる方法などが具体的な方法として挙げられる。

さらに、アミノキシ基に変換する方法としては、①N,
N-ジメチルヒドロキシアルミン、N, N-ジエチルヒ
ドロキシアルミン、N, N-メチルフェニルヒドロキシ
アルミンまたはN-ヒドロキシピロリジンのごときヒド
ロキシアルミン類、②ヒドロキシアルミン類のアルカリ
金属塩などをハロゲン原子と反応させる方法などが具体
的な方法としてあげられる。

50 アミノ酸基に変換する方法としては、①N, N-ジメチ

ルアミン、N、N-メチルフェニルアミンおよびピロリジンのとき 1 級または 2 級アミン類、② 1 級または 2 級アミン類のアルカリ金属塩などをハロゲン原子と反応させる方法などが具体的な方法として挙げられる。

【0049】

チオアルコキシ基に変換する方法としては、①エチルメルカプタン、チオフェノールのごときチオアルコールまたはチオフェノール類、②チオアルコールまたはチオフェノール類のアルカリ金属塩などをハロゲン原子と反応させる方法などが具体的な方法として挙げられる。

ヒドロシリル化反応により C=C 結合に導入されるシリル基に關し、ハロゲン原子のみ他の加水分解性基に変換するのではなく、他のアルコキシ基、アシロキシ基などの基も必要に応じてアミノ基、アミノキシ基などの加水分解性基や水酸基に変換することができる。

このようにヒドロシリル化反応により直接導入されるシリル基上の加水分解性基を他の加水分解性基に変換する温度は 50~150℃が適当である。また、これらの交*

* 換反応は溶剤を使用しても、しなくても達成し得るが、使用する場合はエーテル類、炭化水素類、酢酸エステル類などのような不活性な溶剤が適当である。

【0050】

本発明に使用される上記湿気硬化性樹脂 (B) の成分である架橋可能な反応性珪素基を有するオキシアルキレン重合体 (ロ) は、特公昭 45-36319 号、同 46-12154 号、同 49-32673 号、特開昭 50-156599 号、同 51-73561 号、同 54-6096 号、同 55-82123 号、同 55-123620 号、同 55-125121 号、同 55-131022 号、同 55-135135 号、同 55-137129 号の各公報などに提案されている。

【0051】

上記オキシアルキレン重合体 (ロ) の分子鎖は、本質的に下記一般式 (20) で表される繰り返し単位を有するものが好ましい。

【化 20】

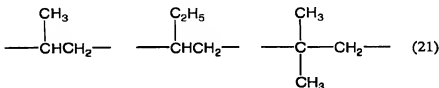


但し、R²¹ は 2 価の有機基を示し、その大部分が炭素数 3 または 4 の炭化水素であるとき最も好ましい。R

²¹ の具体例としては、下記一般式 (21) で示される ※

※基などがある。

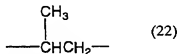
【化 21】



上記オキシアルキレンの分子鎖は 1 種だけの繰り返し単位からなっているてもよいし、2 種以上の繰り返し単位よりなっているてもよいが、R²¹ としてはとくに下記一般 *

★式 (22) で示される基が好ましい。

【化 22】



オキシアルキレン重合体 (ロ) 中の反応性珪素基は、上記と同じである。

【0052】

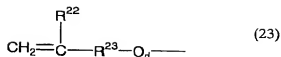
オキシアルキレン重合体 (ロ) 中の反応性シリコン官能基の個数は、十分な硬化性をうる点から平均で 1 個以上、さらには 1、1 個以上、とくには 1、5 個が好ましい。また反応性シリコン官能基はオキシアルキレン重合体 (ロ) の分子鎖末端に存在することが好ましい。オキシアルキレン重合体 (ロ) の数平均分子量は 500~30000 のものが好ましく、3000~15000 のもの

のがさらに好ましい。オキシアルキレン重合体 (ロ) は単独で使用してもよいし、2 種以上併用してもよい。

【0053】

オキシアルキレン重合体 (ロ) は、たとえば上記一般式 (19) で表される水素化シリコン化合物と下記一般式 (23) で示されるオレフィン基を有するポリエーテルとを上記白金化合物など V I I 族遷移金属触媒として付加反応させることにより製造したものが挙げられる。

【化 23】

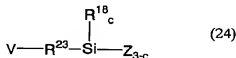


但し、 R^{22} は水素原子または炭素数1~20の1価の有機基を、 R^{23} は炭素数1~20の2価の有機基を、 d は0または1の整数を示す。

【0054】

上記以外のオキシアルキレン重合体(ロ)を製造する方法としては、

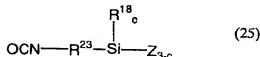
*①上記一般式(23)で表されるオレフィン基を有するポリオキシアルキレンのオレフィン基に、Vがメルカプト基である下記一般式(24)で表されるシリコン化合物のメルカプト基を付加反応させる方法、
【化24】



但し、Vは水酸基、カルボキシ基、メルカプト基およびアミノ基(1級または2級)から選ばれた活性水素含有基を示す。また、 R^{18} 、 R^{23} 、Zおよびcは上記と同じである。

※【0055】

②水酸基末端ポリオキシアルキレンの水酸基に、下記一般式(25)で表される化合物を反応させる方法
【化25】

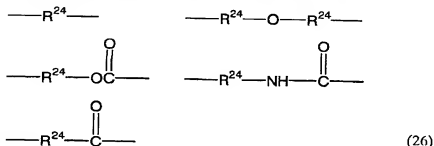


但し、 R^{18} 、 R^{23} 、Zおよびcは上記と同じである。などが具体的にあげられるが、本発明ではこれら上述の方法に限定されるものではない。

【0056】

上記一般式(19)で示される水素化シリコン化合物と上記一般式(23)で示されるオレフィン基を有するポリオキシアルキレンとを反応させる方法において、それらを反応させたのち、一部または全部のZ基をさらに他★

★の加水分解性基またはヒドロキシル基に変換してもよい。たとえばZ基がハロゲン原子、水素原子の場合はアルコキシ基、アシルオキシ基、アミノオキシ基、アルケニルオキシ基、ヒドロキシル基などに交換して使用する方が好ましい。上記一般式(23)において、 R^{22} は水素原子または炭素数1~20の2価の有機基であるが、下記一般式(26)で表される基が好ましく、とくにメチレン基が好ましい。
【化26】



但し、 R^{24} は炭素数1~10の炭化水素を示す。

【0057】

上記一般式(23)で示されるオレフィン基を有するアルキレンオキシド重合体の具体的製造法としては、特開昭54-6097号公報において開示されている方法、あるいはエチレンオキシド、プロピレンオキシドなどの

エポキシ化合物を重合する際に、アリルグリンジエーテルなどのオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合することにより側鎖にオレフィン基を導入する方法などが例示できる。

また、上記湿気硬化性樹脂(B)は既に述べたようにサイリルMA430、サイリルMA430、サイリルMA

447及びサイリルMAX470(罐頭化学工業社製の商品名)等として市販されており、本発明ではそれらを用いることができる。

【0058】

上記シリル化ウレタン系樹脂(A)と上記湿気硬化性樹脂(B)とを配合する際の配合割合は、重量比で、シリル化ウレタン系樹脂(A):湿気硬化性樹脂(B)=5:95~80:20、好ましくはシリル化ウレタン系樹脂(A):湿気硬化性樹脂(B)=20:80~60:40である。シリル化ウレタン系樹脂(A)の配合量が、シリル化ウレタン系樹脂(A):湿気硬化性樹脂(B)=5:95より少ないと、タック発現までの時間が短縮される効果、タックを向上する効果及びタックレングスを長くする効果が十分でなく、シリル化ウレタン系樹脂(A):湿気硬化性樹脂(B)=80:20より多いと、タック発現までの時間はさらに短縮されるが、タックを向上する効果及びタックレングスを長くする効果が失われてしまう。

本発明のシリコン樹脂系コンタクト型接着剤は、上記シリル化ウレタン系樹脂(A)及び上記湿気硬化性樹脂(B)を有効成分として含有するものであるが、これら有効成分以外に、必要に応じて硬化触媒、充填剤、各種添加剤を含むことができる。

【0059】

必要に応じて含むことができる上記硬化触媒として、有機燐化合物、金属錯体、塩基性化合物、有機燐化合物及び水(空気中の湿気)が使用できる。具体的には、有機燐化合物としては、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレート、ジブチル錫フタレート、オクチル酸第一錫、ジブチル錫メトキシド、ジブチル錫ジアセチルアセテート、ジブチル錫ジメチルアセテート、ジブチル錫オキサイド、ジブチル錫オキサイドとフタル酸ジエステルとの反応生成物、ジアルキル錫シリケート化合物、ポリ(ジアルキルスタノキサン)シリケート化合物、日東化成社製商品名:ネオスタンU-303、U-700及びU-700ES、三共有機合成社製商品名:SCAT-32A等が挙げられる。

【0060】

金属錯体としては、テトラブチルチタネート、テトライソプロピルチタネート、トリエタノールアミンチタネート等のチタネート化合物類、オクチル酸鉛、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸コバルト、オクチル酸ビスマス、ビスマスパーサテート、ビスマスリス(2-エチルヘキサノエート)、ビスマスリスネオドカノエート等のカルボン酸金属塩、アルミニウムアセチルアセトナート錯体、バナジウムアセチルアセトナート錯体等の金属アセチルアセトナート錯体等が挙げられる。

塩基性化合物としては、γ-アミノプロピトリメトキシシラン、γ-アミノプロピトリエトキシシラン等の

アミノシラン類、テトラメチルアンモニウムクロライド、ペンザルコニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩類、三共エンプログラックス製のDABCO(登録商標)シリース、DABCO BLシリース-1、8-ージアザビスピロ[5.4.0]ウンデセ-7-エン等の複数の窒素を含む直鎖或いは環状の第三級アミン及び第四級アンモニウム塩等が挙げられる

【0061】

有機燐化合物としては、モノメチル燐酸、ジ-n-ブチル燐酸、燐酸トリフェニル等が挙げられる。これら硬化触媒は単独で用いられなくてもよいが、2種以上が混合されて用いられなくてもよい。

該硬化触媒の配合割合は、シリコン樹脂系コンタクト型接着剤の有効成分100質量部に対して0.01~1.0質量部である。

充填剤としては、フュームDシリカ、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、クレー、タルク、シリカ、溶融石英ガラスフィラー、有機系高分子粉体、各種バルーン等が挙げられる。

各種添加剤としては、可塑剤、添加剤、溶剤、脱水剤等を挙げることができる。上記可塑剤としては、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート等のフタル酸エステル類、アジピン酸ジオクチル、セバチン酸ジブチル等の脂肪族カルボン酸エステル等を用いることができる。

【0062】

上記添加剤としては、老化防止剤、チキソ性付与剤、紫外線吸収剤、顔料、各種タックファイアー、シランカップリング剤、チタネートカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、ビスフェノールA型やビスフェノールF型等のエポキシ樹脂等が挙げられる。シランカップリング剤としては、特にアミノシランが好ましい。

上記溶剤としては、上記シリコン系樹脂系コンタクト型接着剤等と相容性がよく水分含有量が500ppm以下であればいずれを用いても良い。

上記脱水剤としては、生石灰、オルト珪酸エステル、無水硫酸ナトリウム、ゼオライト、メチルシリケート、エチルシリケート、各種アルキルアルコキシシラン、各種ビニルアルコキシシラン等が挙げられる。

【0063】

【実施例】

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。尚、表1~4の各成分の割合を示す数字の単位はgである。

シリル化ウレタン系樹脂(A)の合成例

①NH基を有する反応性アルコキシシラン(化合物(c))の合成

表1の反応物1A~Fの各欄に示す化合物を、窒素雰囲気下、23℃で7日間反応させてNH基を有する各反応性アルコキシシラン(反応物1A~F)を得た。

[0064]

31

[表 1]

32

①NH基を有する反応性アルコキシジラン(C)の合成

表 1

	反応物 1-A	反応物 1-B	反応物 1-C	反応物 1-D	反応物 1-E	反応物 1-F
KBM-902 *1	163.3					
KBM-903 *2		179.3	179.3	179.3	179.3	
KBM-603 *3						222.4
メチルアクリレート	86.1	86.1				172.2
2-エチルヘキシルアクリレート			184.3			
ラウリルアクリレート				240.4		
マレイン酸ジメチル					144.1	

*1: α -アミノプロピルメチルジメチルアクリレート (信越化学工業株式会社製)*2: α -アミノプロピルトリメチルアクリレート (信越化学工業株式会社製)*3: N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメチルアクリレート (信越化学工業株式会社製)

[0065]

②ウレタンプレポリマー (化合物 (a) と化合物 (b) の反応物) の合成

数平均分子量 4,000 のポリオキシプロピレンジオール (商品名: タケラック P-28、三井武田ケミカル社製) 1,000 g と、数平均分子量 4,000 の分子末端 25% ポリオキシエチレン付加型ポリオキシプロピレンジオール (PML-5005、商品名: 旭硝子社製)

1,000 g と、スミジュール T-80 (商品名: 住友バイエルウレタン社製、トリレンジイソシアネート) 174,2 g とを反応容器に入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら 90℃ で 3 時間反応させてウレタンプレポリマー (反応物 2-A) を得た。

数平均分子量 4,000 のポリオキシプロピレンジオール (商品名: タケラック P-28、三井武田ケミカル社製) 2,000 g と、スミジュール T-80 (商品名:

住友バイエルウレタン社製、トリレンジイソシアネート) 174, 2g とを反応容器に入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら 90℃ で 3 時間反応させてウレタンプレポリマー (反応物 2-B) を得た。

③シリル化ウレタン系樹脂 (A) の合成

表 2 の合成物 3-A ~ J の各欄に示す化合物を、窒素雰

囲気下、攪拌しながら 90℃ で 1 時間反応させて、イソシアネート基を総てシリル化した液状の各シリル化ウレタン系樹脂 (合成物 3-A ~ J) を得た。

【0066】

【表 2】

表 2 (1) シリル化ウレタン樹脂 (A) の合成

	シリル化ウレタン樹脂 (A) の合成							
	合成物 3-A	合成物 3-B	合成物 3-C	合成物 3-D	合成物 3-E	合成物 3-F	合成物 3-G	合成物 3-H
②ウレタンプレポリマー	反応物 2-A	反応物 2-B	反応物 2-A	反応物 2-B	反応物 2-A	反応物 2-B	反応物 2-A	反応物 2-B
①NH基を有する 反応性アルコキシシラン	反応物 1-A (ジメチルシラン)	反応物 1-B (トリメチルシラン)	反応物 1-A (ジメチルシラン)	反応物 1-B (トリメチルシラン)	反応物 1-A (ジメチルシラン)	反応物 1-B (トリメチルシラン)	反応物 1-A (ジメチルシラン)	反応物 1-B (トリメチルシラン)
	反応物 1-C (トリメチルシラン)	反応物 1-D (トリメチルシラン)	反応物 1-C (トリメチルシラン)	反応物 1-D (トリメチルシラン)	反応物 1-C (トリメチルシラン)	反応物 1-D (トリメチルシラン)	反応物 1-C (トリメチルシラン)	反応物 1-D (トリメチルシラン)
	反応物 1-E (トリメチルシラン)	反応物 1-F (トリメチルシラン)	反応物 1-E (トリメチルシラン)	反応物 1-F (トリメチルシラン)	反応物 1-E (トリメチルシラン)	反応物 1-F (トリメチルシラン)	反応物 1-E (トリメチルシラン)	反応物 1-F (トリメチルシラン)
	DYNASLAN 1189 ^{*)}		DYNASLAN 1189 ^{*)}		DYNASLAN 1189 ^{*)}		DYNASLAN 1189 ^{*)}	

* 1: デグサ社製商品名、N-(n-ブチル)-γ-アミノプロピルトリメチルシラン

表 2 (2) シリル化ウレタン樹脂 (A) の合成

	シリル化ウレタン樹脂 (A) の合成							
	合成物 3-I	合成物 3-J	合成物 3-K	合成物 3-L	合成物 3-M	合成物 3-N	合成物 3-O	合成物 3-P
②ウレタンプレポリマー	反応物 2-A	反応物 2-B	反応物 2-A	反応物 2-B	反応物 2-A	反応物 2-B	反応物 2-A	反応物 2-B
①NH基を有する 反応性アルコキシシラン	反応物 1-A (ジメチルシラン)	反応物 1-B (トリメチルシラン)	反応物 1-A (ジメチルシラン)	反応物 1-B (トリメチルシラン)	反応物 1-A (ジメチルシラン)	反応物 1-B (トリメチルシラン)	反応物 1-A (ジメチルシラン)	反応物 1-B (トリメチルシラン)
	反応物 1-C (トリメチルシラン)	反応物 1-D (トリメチルシラン)	反応物 1-C (トリメチルシラン)	反応物 1-D (トリメチルシラン)	反応物 1-C (トリメチルシラン)	反応物 1-D (トリメチルシラン)	反応物 1-C (トリメチルシラン)	反応物 1-D (トリメチルシラン)
	反応物 1-E (トリメチルシラン)	反応物 1-F (トリメチルシラン)	反応物 1-E (トリメチルシラン)	反応物 1-F (トリメチルシラン)	反応物 1-E (トリメチルシラン)	反応物 1-F (トリメチルシラン)	反応物 1-E (トリメチルシラン)	反応物 1-F (トリメチルシラン)
	DYNASLAN 1189 ^{*)}		DYNASLAN 1189 ^{*)}		DYNASLAN 1189 ^{*)}		DYNASLAN 1189 ^{*)}	

* 1: デグサ社製商品名、N-(n-ブチル)-γ-アミノプロピルトリメチルシラン

【0067】

スミジュール T-80 (商品名:住友バイエルウレタン社製、トリレンジンシアネート) 174.2g を反応容器に入れ、窒素雰囲気下で攪拌しながら、これに反応物 1-A (②ウレタンプレポリマー) の 124.7g と反応物 1-B (②ウレタンプレポリマー) の 132.7g の混合物を 3 時間かけて滴下し、さらに室温で 1 時間反応させ反応物 4-A を得た。

次に、数平均分子量 4,000 のポリオキシプロピレンジオール (商品名:タケラック P-28、三井武田ケミカル社製) 1,000g と、数平均分子量 4,000 の分子末端 25% ポリオキシエチレン付加型ポリオキシプロピレンジオール (商品名:PML-5005、旭硝子社製) 1,000g と、上記反応物 4-A の 431.6g とを反応容器に入れ、窒素雰囲気下、攪拌しながら 90℃ で 3 時間反応させて液状のシリル化ウレタン系樹脂 (合成物 3-K) を得た。

【0068】

④接着剤の調整

(実施例 1~15)

シリル化ウレタン系樹脂 (合成物 3-A~K) と塩気硬化性樹脂 (商品名:サイリル MA430、サイリル MA440、サイリル MA447 及びサイリル MAX470、罐頭化学工業社製) (「上記塩気硬化性樹脂 (B)」に相当する。) とを表 3 に示す割合で混合した混合物 1,000g に、表面処理炭酸カルシウム (商品名:白艶華 CCR、白石カルシウム社製) 500g を添加しプラネタリーミキサーに入れて減圧 100℃ で加熱脱水した後に、さらに N-β (アミノエチル) -γ-アミノプロピルトリメトキシシラン (商品名:KBM-603、信越化学工業社製) 60g、有機錫化合物 (商品名:StannNo.918、三共有機合成社製) 20g を添加混練してシリコン樹脂系コンタクト型接着剤を調整した。

【0069】

(比較例 1~4)

実施例 1 において、ポリマー成分として表 4 に示す各種塩気硬化性樹脂 (商品名:サイリル MA430、サイリル MA440、サイリル MA447 及びサイリル MAX470、罐頭化学工業社製) 1,000g 単独を用いる以外は実施例 1 と同様にして、シリコン樹脂系コンタクト型接着剤を調整した。

(比較例 5)

実施例 2 において、合成物 3-D のシリル化ウレタン系樹脂に代えて、合成物 3-A のシリル化ウレタン系樹脂を用いる以外は実施例 2 と同様にして、シリコン樹脂系コンタクト型接着剤を調整した。

(比較例 6~7)

実施例 1 において、ポリマー成分として合成物 3-A 又は合成物 3-H のシリル化ウレタン系樹脂 1,000g

単独を用いる以外は実施例 1 と同様にして、シリコン樹脂系コンタクト型接着剤を調整した。

【0070】

(実施例 16)、(比較例 8)

実施例 2 又は比較例 2 において、表面処理炭酸カルシウム (商品名:白艶華 CCR、白石カルシウム社製) 500g のかわりに、前者ではヘキサメチルジシラザンで疎水処理したシリカエアロゲル (商品名:サイロホービック 200、富士シリシア化学社製) 5g を、後者ではメタクリル酸エステル共重合体粉体 (商品名:MR-10G、綜研化学社製) 5g を用いる以外は実施例 2、比較例 2 と同様にしてシリコン樹脂系コンタクト型接着剤を調整した。

(実施例 17)

実施例 2 において、N-β (アミノエチル) -γ-アミノプロピルトリメトキシシラン (商品名:KBM-603、信越化学工業社製) 60g に代えて、N-β (アミノエチル) -γ-アミノプロピルトリメトキシシラン 40g 及び γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (商品名:KBM-403、信越化学工業社製) 10g を用いた以外は実施例 2 と同様にしてシリコン樹脂系コンタクト型接着剤を調整した。

【0071】

各実施例及び比較例で得られたシリコン樹脂系コンタクト型接着剤を、ステンレス鋼板 (SUS304 (2B); 2.5cm×10cm) の表面に 160g/m² の割合で塗布して薄くのばし、温度 23℃ 相対湿度 50% の条件で、タック発現時間、タックレンジ、タック強度 (タックレンジ内の最高タック強度) を下記の要領で測定し、それらの結果を表 3、4 に示した。タック発現時間:指触により調べた塗布からタック発現までの時間 (分)

タック強度:○:ボンド G10 (商品名:コニシ社製、溶剤型クロブレン系コンタクト型接着剤) 相当の強いタック△:ボンド G10 より少し弱いタック

×:ボンド G10 よりかなり弱いタック

【0072】

また、各実施例及び比較例で得られたコンタクト型接着剤を、2 枚のステンレス鋼板 (SUS304 (2B); 2.5cm×10cm) の各々の表面に 160g/m² の割合で塗布して薄くのばし、温度 23℃ 相対湿度 50% の条件で、所定の塗り置き時間 (オープンタイム) をとった後、2.5cm×2.5cm の面積で貼り合わせ、エアーシリンダープレス機を用い、0.98MPa で 5 秒間圧縮した後、直ちに引張りせん断接着強度 (JISK6850) を測定し、おさまり性発現時間、

貼り合わせ可能時間、オープンタイム 20 分後強度を下
記の要領で調べ、それらの結果を表 3, 4 に示した。

おさまり性発現時間：上記せん断接着強さを測定した
際、その接着強さが 0. 1 N/mm² 以上になる最小
塗り置き時間 (分)

貼り合わせ可能時間：おさまり性発現時間から上記貼り
合わせ直後の上記引張りせん断接着強さが 0. 1 N/m

m² 以下になるまでの最小塗り置き時間 (分)

オープンタイム 20 分後強度：オープンタイム 20 分後
の引張りせん断接着強

さ (N/mm²)

【0073】

【表 3】

表3(1)

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
(B)成分	サイリルMA430 #1 500	サイリルMA440 #2 500	サイリルMA447 #3 500	サイリルMAX470 #4 500		500	500	500	500
(A)成分	合成物3-B								
	合成物3-C								
	合成物3-D	500	500	500					
	合成物3-E				500				
	合成物3-F					500			
	合成物3-G						500		
	合成物3-H							500	500
	合成物3-I								
	合成物3-J								
	合成物3-K								
物性	タック発現時間(分)	10	8	8	12	16	14	9	8
	タックレンジ(分)	40	40	35	40	50	50	40	40
	タック強度	○	○	○	○	○	○	○	○
	おさまり性発現時間(分)	11	9	9	9	14	16	10	9
	貼り合わせ可能時間(分)	11~30	9~28	9~25	9~30	14~40	16~45	10~25	9~28
	オーブンタイム 20分後強度(N/mm ²)	0.20	0.30	0.31	0.20	0.15	0.10	0.29	0.30

*1~4: 罐頭化学工業株式会社強商品名(請求項1の湿気硬化性樹脂(B)に相当する)

表3(2)

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17
(B)成分	サイリルMA430 #1	500	500	500	200	950	500	500
	サイリルMA440 #2							
	サイリルMA447 #3							
	サイリルMAX470 #4							
(A)成分	合成物3-B			500		50		
	合成物3-C		500					
	合成物3-D				800		500	
	合成物3-E							
	合成物3-F							
	合成物3-G							
	合成物3-H							
	合成物3-I							
	合成物3-J	500						
	合成物3-K		500					
物性	タック発現時間(分)	10	9	12	15	6	18	7
	タックレンジ(分)	40	40	50	55	40	60	35
	タック強度	○	○	○	○	○	○	○
	おさまり性発現時間(分)	11	10	14	17	6	20	9
	貼り合わせ可能時間(分)	11~28	10~30	14~35	17~40	6~25	20~45	8~25
	オーブンタイム 20分後強度(N/mm ²)	0.28	0.25	0.26	0.26	0.35	0.15	0.36

*1~4: 罐頭化学工業株式会社製商品名(請求項1の湿気硬化性樹脂(B)に相当する。)

表4

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
(B)成分	サイリルMA430 *1	1000						
	サイリルMA440 *2	1000			500			1000
	サイリルMA447 *3		1000					
	サイリルMAX470 *4			1000				
(A)成分	合成物3-A				500	1000		
	合成物3-H						1000	
物性	タック発現時間(分)	30	25	22	25	23	22	5
	タックレンジ(分)	35	50	40	40	60	50	20
	タック強度	△	○	○	○	○	○	△
	おさまり性発現時間(分)	33	27	25	28	25	24	5
	貼り合わせ可能時間(分)	33~45	28~45	25~40	28~42	25~60	25~50	5~10
	オーブントイム	0.00	0.02	0.03	0.02	0.03	0.08	0.05
	20分後強度(N/mm ²)							0.02

*1~4: 鍾淵化学工業株式会社製商品名(請求項1の湿気硬化性樹脂(B)に相当する。)

【0076】

以上の結果から、本発明のシリコーン樹脂系コンタクト型接着剤は、従来の湿気硬化性樹脂系コンタクト型接着剤では不足していた、早いタック発現、大きいタック発現直後の接着強さ、長いタックレンジ、長い貼り合わせ可能時間を保持していることがわかる。

【0077】

【発明の効果】

本発明のシリコーン樹脂系コンタクト型接着剤は、従来の湿気硬化性樹脂系コンタクト型接着剤では満たすことのできなかったコンタクト型接着剤に要求される諸物性を満たすことができる。

そして、本発明のシリコーン樹脂系コンタクト型接着剤は、従来の湿気硬化性樹脂系コンタクト型接着剤に代えて好適に使用できることは勿論のこと、シックハウス症

50 対策、作業環境対策、火災防止の観点から、溶剤型ゴム

系コンタクト型接着剤に代えて、接着剤が屋内等の気密性の高いところで使用される分野（具体的には建築内装材の現場施工、スピーカー部品などの電気・電子用部

品、さらにはトンネル内のコンクリートつなぎ目部分のゴムとコンクリートの接着等）で特に有利に使用することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 明寛

埼玉県さいたま市西端 5-3-35 コニシ株式会社浦和研究所内

Fターム(参考) 4J040 DF031 DF032 DJ031 DJ032 EE011 EE012 EF131 EF132 EF291 EF292

EF301 EF302 GA29 GA31 JB04 LA05 LA06 MA06 MA12 NA12

NA19 PA34

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.